



# アンモニウムミョウバンによる排熱回収技術の開発研究

中村, 洸平

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2019-03-25

(Date of Publication)

2020-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7516号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007516>

※ 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

アンモニウムミョウバンによる排熱回収技術の開発研究

平成 31 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科

(氏名) 中 村 洸 平



## 博士論文概要

### アンモニウムミョウバンによる排熱回収技術の開発研究

近年、熱の時間差・空間差利用を実現する材料として、潜熱蓄熱材 (Phase Change Materials) が注目を集めている。対象とする熱の温度帯に応じて様々な潜熱蓄熱材が提案されているが、50°C–100°C の温度帯における潜熱蓄熱・輸送の事例は限られている。

本研究では、当該温度帯で高密度に蓄熱・放熱可能な潜熱蓄熱材としてアンモニウムミョウバン ( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) に着目した。アンモニウムミョウバン単体は、融点 94.5°C、密度  $1.64 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  の無機塩水和物である。融解潜熱は  $2.51 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり、これに密度を乗じて蓄熱密度を求めると  $4.12 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  にもなる。これまでに、アンモニウムミョウバンを用いた潜熱蓄熱材は幾つか提案されているが、多くの場合、蓄えた潜熱を放出する温度帯は 80°C 未満である。また、Suzuki らは、潜熱輸送媒体としてアンモニウムミョウバン水和物スラリーを提案し、流動抵抗低減のために界面活性剤を添加する手法を考案している。前記スラリーは、未だ実用化事例のない 50°C 以上の温度帯での配管潜熱輸送に有望であるが、抵抗低減効果に対する配管径の影響等、流動・伝熱特性について明らかになっていない部分も多く、これらを再現する理論モデルも確立されていない。そこで、本研究では、50–100°C の熱の有効活用に向け、下記の通り、アンモニウムミョウバンを用いた新規潜熱蓄熱材の調整・評価、および、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性評価と理論モデル検討に取り組んだ。

#### 1. ガスエンジン排熱の有効利用に向けたアンモニウムミョウバン系潜熱蓄熱材の開発

ガスエンジン排熱の有効利用に向けて、アンモニウムミョウバンに無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールを添加した新規潜熱蓄熱材を調整した。DSC 測定により、アンモニウムミョウバン単体の融点が 94.5°C であるのに対し、前記添加剤を加えたアンモニウムミョウバンは、ガスエンジン排熱温度帯 (約 90°C) にて融解し、潜熱を蓄熱することが明らかになった。また、添加剤の濃度や加熱温度を調整し、蓄熱時に蓄熱材の一部が融け残るようにすることで、過冷却現象を抑制できることが示唆された。更に、アルミラミネート袋に封入した前記蓄熱材を充填した 160 L 蓄熱槽を試作し、80°C–90°C の温度帯での蓄放熱性能を評価した結果、槽内の蓄熱材は、合計  $4.00 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  以上の潜熱・顕熱を蓄熱・放熱することが判明した。前記蓄放熱量は温水の約 10 倍、パラフィンの約 2 倍に相当する。以上の結果より、新規蓄熱材の活用により、既存蓄熱槽のサイズを大幅に低減し得ることが示された。

#### 2. アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性および相変化挙動の評価

抵抗低減剤としてカチオン性界面活性剤を、粒子の凝集・沈降を防止する安定剤として PVA を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーを配管搬送試験装置に通じ、管径

の異なる複数の二重管式熱交換器を用いて配管径が流動・伝熱特性に及ぼす影響を評価した。また、前記スラリーについて、シェルアンドチューブ式熱交換器を用い、溶液状態からスラリー状態への相変化挙動を評価した。その結果、全ての管径において、PVA 共存下でも界面活性剤による流動抵抗低減効果が発現することが判明した。また、抵抗低減効果の発生から消失に至る過程が管径による影響を受け、Reynolds 数に対する溶液・スラリーの管摩擦係数のプロットが管径により変化することが明らかになった。既報の希薄界面活性剤水溶液の事例と同様に、界面活性剤による流動抵抗低減効果が、管径に依らず同程度の壁面せん断応力にて消失する傾向が見られ、管径が小さいほど、抵抗低減効果の発生から消失に至る過程が低 Reynolds 数側で生じるとの考察を得た。一方、全ての管径において、PVA による伝熱阻害効果が確認された。しかし、Colburn の  $j$ -factor を管摩擦係数で除したパラメータを用いて熱輸送効率を評価した結果、溶液・スラリーともに、界面活性剤の抵抗低減効果の寄与が PVA による伝熱阻害効果の寄与を上回り、熱輸送効率が向上することが判明した。更に、溶液状態からスラリー状態への相変化に関しては、溶液の線流速が遅いほど過冷却度が大きくなることが明らかになり、潜熱回収量が最大となる流速条件が存在することが示唆された。

### 3. アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性予測モデルの検討

Mizushima, Usui らが希薄濃度の界面活性剤水溶液の抵抗低減効果を再現するために提案した粘弾性減衰関数モデルを用い、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水溶液 (60°C) とスラリー (50°C) における抵抗低減効果と管径効果の再現を試みた。粘弾性減衰関数モデルでは、van-Driest 型減衰関数に類似した減衰関数と Nikuradse の混合距離を用いるとともに、溶液・スラリー状態で観測されたシアニング性を記述するために、修正 Bird-Carreau モデルを適用している。本研究では、温度変化および相変化に伴う結晶粒子生成が粘度に及ぼす影響を考慮するため、前記の Bird-Carreau モデルに対し、Arrhenius 型の温度補正と Einstein の粘度式による補正を施した。60°C 溶液および 50°C スラリーの管摩擦係数の実験値と本研究のモデルによる計算値を比較した結果、溶液では、モデルが実験結果を良好に再現しており、抵抗低減効果と管径効果を予測できていた。一方、スラリーにおいても、モデルは実験結果を概ね再現しており、前述の Arrhenius 型の温度補正と Einstein の粘度式による補正によって、温度変化・相変化が流動特性に及ぼす影響を表現できることが示唆された。

### 4. アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度の高温化検討

アンモニウムミョウバン水和物スラリーについて、配管搬送可能な排熱の温度帯拡大を目指し、スラリーの相変化温度を高温化する手法を検討した。アンモニウムミョウバンは、温度上昇とともに溶解度が急激に増加するため、スラリーの相変化温度を高温化する場合、大量のアンモニウムミョウバンを水に対して投入する必要がある。本研究では、アンモニウ

ムミョウバンを大量投入する代わりに、温度変化に対する溶解度の変化が小さく、かつ、水への溶解時にアンモニウムミョウバンと共通のイオンを生じる硫酸アンモニウムを添加し、共通イオン効果によってアンモニウムミョウバンの溶解度を低下させ、スラリーの相変化温度を高温化する手法を検討した。ビーカ試験、および、配管搬送試験にて、硫酸アンモニウムを添加したスラリーを加熱・冷却して相変化挙動を評価した結果、硫酸アンモニウムの添加により、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を 10°C 以上高温化できることが判明した。



## Abstract

### Research on exhaust heat recovery technology with ammonia alum hydrate

In this study, we focused on ammonia alum hydrate as a phase change material for thermal energy storage and transportation due to its large amount of latent heat, non-toxicity and affordable cost. In order to use exhaust heat in the temperature range between 50°C and 90°C effectively, we prepared ammonia alum hydrate-based novel PCMs and investigated their heat storage/release properties. We also investigated flow and heat transfer characteristics and phase change behavior of ammonia alum hydrate slurries with drag reducing surfactants.

#### 1. Ammonia Alum Hydrate-based Phase Change Materials for Effective Use of Excess Exhaust Heat from Gas Engines

For effective use of excess exhaust heat from gas engines, novel PCMs were prepared by adding anhydrous sodium sulfate and D-mannitol to ammonia alum hydrate. They melted and stored latent heat at the temperature range of exhaust heat from gas engines (around 90°C). Heat storage and release characteristics of the novel PCMs were investigated with a heat storage tank containing hot water and the novel PCMs packaged into resin bags. As a result, the novel PCMs stored and released more than  $4.00 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  of heat at the temperature range between 80°C and 90°C. The amount of heat storage and release by the PCMs was approximately ten times higher than that of water with same volume. This result indicates that the novel PCMs can reduce the volume of hot water tank dramatically in addition to storing and releasing exhaust heat from gas engines.

#### 2. Flow and Heat Transfer Characteristics and Phase Change Behavior of Ammonia Alum Hydrate Slurries with Additives

We investigated pipe diameter effect on flow and heat transfer characteristics of ammonia aluminium sulfate dodecahydrate (ammonia alum hydrate:  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) slurries with drag reducing cationic surfactants and polyvinyl alcohol (PVA). Pressure loss and heat transfer coefficients of the hydrate solutions/slurries were measured with double-pipe heat exchangers with different inner tube diameters. As a result, in all cases of inner tube diameters, drag-reduction effect by the surfactants were observed even in the presence of PVA. Occurrence and loss of drag-reduction effect were affected by tube size. Although heat transfer coefficients of the hydrate solutions/slurries with additives became lower than those without additives due to flow laminarization by the surfactant, calculation results of Colburn's j-factor divided by friction coefficients indicated that heat transportation efficiency of the hydrate solutions/slurries with additives were increased due to the drag-reduction effect. In addition, we also investigated phase change behavior of the hydrate solution with a shell-and-tube type heat



exchanger and revealed that its degree of supercooling became larger with decrease in its linear flow rate.

### 3. Prediction of Drag Reduction Phenomena in Ammonia Alum Hydrate Slurries with Surfactants by Using a Viscoelastic Damping Factor Model

We applied a viscoelastic damping factor model to simulate drag reduction phenomena in ammonia alum hydrate slurry with the cationic surfactant. In this model, a modified version of van-Driest type damping factor and the Nikuradse's mixing length were employed. Shear thinning viscosity of the hydrate solution (60°C) and slurry (50°C) were described with a modified Bird-Carreau model with Arrhenius type temperature correction and Einstein's viscosity equation. Friction coefficients of the hydrate solution/slurry with the surfactant were calculated with the model and measured with the pipe flow system with the double-pipe heat exchangers. As a result, drag reduction effect by the surfactant and pipe diameter effect on the drag reduction phenomena were observed in either case of the hydrate solution and slurry, which was not affected by addition of PVA as a stabilizer. As for the hydrate solution/slurry with the surfactant, we revealed that measurement results of their friction coefficients were well predicted by the model.

### 4. Increase of phase change temperature of ammonia alum hydrate slurries by the addition of ammonium sulfate

We added ammonium sulfate to the ammonia alum hydrate slurry with the cationic surfactant and PVA to increase its phase change temperature. When ammonium sulfate was added to the hydrate solution (60°C) with its phase change temperature 51°C, solid particles were generated in the solution. It was revealed by the powder X-ray diffraction measurement that the solid particles consisted of the crystals of ammonia alum hydrate. In order to investigate phase change behavior of the hydrate slurry with ammonium sulfate, they were heated and cooled in the beaker on the hot stirrer and the pipe flow system with the shell-and-tube type heat exchanger. As a result, we revealed that the hydrate slurry with ammonium sulfate has more than 10°C higher phase change temperature than the hydrate slurry without ammonium sulfate.

## 目次

### 第一章

#### 序論

1-1. はじめに	1
1-2. 潜熱蓄熱材	1
1-3. アンモニウムミョウバンを活用した蓄熱・熱搬送技術	2
1-4. 界面活性剤を活用した流動抵抗低減技術	3
1-5. 抵抗低減剤と潜熱輸送の組合せ	4
1-6. 本研究の目的	5
1-7. 本論文の構成	5
参考文献	17

### 第二章

#### ガスエンジン排熱の有効利用に向けたアンモニウムミョウバン系潜熱蓄熱材の開発

2-1. 緒言	21
2-2. 実験方法	
2-2-1. 試料	22
2-2-2. 潜熱蓄熱材の蓄放熱性能の測定	22
2-2-3. 粉末 X 線回折測定	23
2-2-4. 160 L 蓄熱槽における蓄放熱試験	23
2-3. 結果と考察	
2-3-1. DSC による潜熱蓄熱材の蓄放熱量測定結果	26
2-3-1-1. 98°C 加熱条件下での DSC 測定結果	26
2-3-1-2. 90°C 加熱条件下での DSC 測定結果	27
2-3-1-3. 加熱温度に対する潜熱蓄熱量の変化	28
2-3-1-4. 昇降温速度に対する蓄放熱挙動の変化	28
2-3-1-5. 加熱保持時間に対する蓄放熱挙動の変化	29
2-3-1-6. ガスエンジン排熱回収に向けた蓄熱材組成の決定	29
2-3-2. 粉末 X 線回折測定結果	
2-3-3. 160 L 蓄熱槽における潜熱蓄熱材の蓄放熱量測定結果	30
2-3-4. 潜熱蓄熱材の活用による既存貯湯槽のサイズ低減効果の試算	31
2-4. まとめ	32
参考文献	70

### 第三章

アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性および相変化挙動の評価	
3-1. 緒言	73
3-2. 実験方法	
3-2-1. 試料	73
3-2-2. 二重管式熱交換器を用いた流動・伝熱特性の評価	73
3-2-3. シェル&チューブ式熱交換器を用いた試料の相変化挙動の評価	76
3-3. 結果と考察	
3-3-1. 流動特性	77
3-3-2. 伝熱特性	79
3-3-3. 熱搬送効率	80
3-3-4. 相変化挙動	81
3-4. まとめ	82
参考文献	106

### 第四章

アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性予測モデルの検討	
4-1. 緒言	107
4-2. 実験方法	
4-2-1. 試料	107
4-2-2. 流動実験	108
4-2-3. 流動特性の予測モデル	109
4-3. 結果と考察	
4-3-1. 修正 Bird-Carreau モデルによるフィッティング結果	114
4-3-2. 流動特性の測定結果	115
4-3-3. 管摩擦係数の計算結果	115
4-4. まとめ	117
参考文献	132

### 第五章

アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度の高温化検討	
5-1. 緒言	135
5-2. 共通イオン効果	135
5-3. 硫酸アンモニウムの添加	136
5-4. 実験方法	
5-4-1. 試料	136

5-4-2. 加熱・空冷試験	136
5-4-3. 粉末 X 線回折測定	137
5-4-4. 流動条件下での相変化温度測定	137
5-5. 結果と考察	
5-5-1. ビーカ試験における相変化挙動	138
5-5-2. 粉末 X 線回折測定結果	138
5-5-3. 流動条件下での相変化温度測定結果	139
5-6. まとめ	139
参考文献	151

## 第六章

結言	
6-1. 本研究により得られた知見	153
6-2. 実用化に向けた課題	153
6-3. 今後の展開	154



## 第一章

### 序論

#### 1-1. はじめに

日本国内では年間 1 兆 kWh もの未利用熱の大部分が廃棄されているといわれている<sup>1)</sup>。近年の省エネ性向上や二酸化炭素排出削減のニーズの高まりを受けて、熱や電力の有効利用が重要視されている。このうち、熱の更なる有効利用に向けては、排熱の発生する時間・場所と、熱需要の発生する時間・場所のギャップを解消することが必要不可欠であり、これらのギャップを解消するための蓄熱・熱搬送技術が広く研究されている。

蓄熱・熱搬送については、冷温水を活用した蓄熱槽や配管熱搬送が広く普及しており、ビル空調システムの他、街区で熱を融通する地域冷暖房にも活用されている。これら蓄熱・熱搬送システムにおいては、機器構成の最適化や、電力需要・熱需要の予測技術に基づく機器の最適運転制御、搬送ポンプなどの駆動に係るエネルギー消費量の低減の他、設置スペースが限られているサイトでは、各種機器の小型化が求められている。

#### 1-2. 潜熱蓄熱材

近年、熱の時間差・空間差利用を実現する材料として、融解・凝固などの相変化に伴う潜熱の出入りを活用した潜熱蓄熱材 (Phase Change Materials) が注目を集めている。水やレンガなどの顕熱蓄熱材と比較して蓄放熱量が大きく、相変化に伴い温度保持性が発現する点が特徴である (Fig. 1-1, Table 1-1)。また、相変化の繰り返しにより蓄熱・放熱を繰り返すというシンプルな原理であるため、化学反応を利用する化学蓄熱材と比較して蓄熱システムの構成が簡便であるという利点を有する。これらの特徴を活かし、潜熱蓄熱材は様々な形態の蓄熱・熱搬送システム向けに提案されている (Fig. 1-2)

まず、室温以下の温度帯では、冷房用途や生鮮食品の保冷用途向けに、安価かつ大きな融解潜熱 ( $3.34 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) を有する氷を活用した蓄熱システムが広く研究開発されてきた<sup>2)</sup>。冷熱蓄熱の用途に向けて、前記の氷以外の潜熱蓄熱材として、テトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB)<sup>6), 7)</sup>の水和物スラリーが提案されており、低温の潜熱輸送媒体として既に実用化している。前記 TBAB 以外にも、テトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF)<sup>8)</sup>、トリメチロールエタン<sup>9), 10)</sup>、および、シクロペンタン<sup>11)</sup>の包接水和物も低温の潜熱蓄熱・輸送媒体として提案されている。これらの潜熱蓄熱材は融点が水よりも高いため、氷蓄熱と比較して、蓄熱材を凝固させる際のエネルギー消費量を削減することができる。また、前記の包接水和物系の潜熱蓄熱材に加え、エマルジョン化された n-アルカンも潜熱輸送媒体として提案されている<sup>12)</sup>。

上記の用途に加え、省エネ性や建物内の快適性向上を目的に、住宅建材用の潜熱蓄熱材の研究開発も進められている。Khudhair と Farid および Tyagi らは、住宅の壁や天井、床などの建材に潜熱蓄熱材を封入した事例について報告している<sup>13), 14)</sup>。このように住宅建材用途

に潜熱蓄熱材を活用した事例では、潜熱蓄熱材の温度保持性により、室温を所望の温度帯に維持することができる。室内環境の快適性向上の他、冬季に太陽熱から蓄熱し夜間の暖房熱源に活用する用途が提案されている。また、Yamagishi らは、マイクロカプセル化された融点 28°C のオクタデカン ( $C_{18}H_{38}$ ) のスラリーを潜熱輸送媒体として提案し、乱流条件下、カプセルに内包されたオクタデカンの融解に伴い熱伝達係数が増加することを報告している<sup>15)</sup>。

続いて、30°C から 60°C の温度帯に相転移点を持つ潜熱蓄熱材として、Suzuki らがリン酸水素二ナトリウム 12 水和物 ( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ) を水/エチレングリコール混合溶媒に分散させた潜熱輸送媒体について報告している<sup>16)</sup>。当該潜熱輸送媒体は 34°C に融点を有し、吸収式冷温水機の冷媒として提案されている。また、Tamaru らは、リン酸水素二ナトリウム 12 水和物を内包したシリカ硬殻マイクロカプセルを作製している<sup>17)</sup>。更に、Lorsch らは、太陽熱利用 (44~55°C) の用途に向けた蓄熱材について取りまとめ、氷と同様に安価かつ大きな融解潜熱を持つという理由から、硫酸ナトリウム 10 水和物が当該用途に最も有望な潜熱蓄熱材であるとしている<sup>18)</sup>。また、融点 58°C の酢酸ナトリウム三水和物 ( $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ) は広く研究開発がなされてきた潜熱蓄熱材である。Ulman と Valentin は、酢酸ナトリウム三水和物に他の酢酸塩やアセトアミドを添加することで、酢酸ナトリウム三水和物の融点を調整できることを報告している<sup>19)</sup>。Dannemand らは、酢酸ナトリウム三水和物を装填した円筒型蓄熱槽を試作し、酢酸ナトリウム三水和物の過冷却解除機構を設けることで、任意の時間帯に潜熱放熱するシステムを構築している<sup>20)</sup>。

60~90°C の温度帯に融点を持つ蓄熱材としては、Nagano ら<sup>21)</sup>が硝酸マグネシウム 6 水和物と塩化マグネシウム 6 水和物の混合物を提案している他、Hirano と Takeuchi<sup>22)</sup>が D-スレイトールを円筒管に封入し、これを貯湯槽に装填した形態の蓄熱槽を提案している。これらの蓄熱材の融点は、燃料電池排熱やガスエンジン排熱の温度帯と適合しており、電力需要と熱需要のミスマッチの解消に役立つと期待される。

更に、100°C よりも高い温度帯の排熱の有効利用に向けた潜熱蓄熱材として、糖アルコールを充填したタンクに工場排熱などを蓄えてトラック搬送するトランスヒート (TH) システム<sup>23)</sup>や、熔融塩を潜熱蓄熱材として活用した太陽熱発電プラント<sup>24), 25)</sup>の事例がある。また、Nomura ら<sup>26)</sup>は、500°C 以上の温度帯の排熱利用を目的に、合金の潜熱蓄熱材をコア、アルミナをシェルとするマイクロカプセルを提案している。

### 1-3. アンモニウムミョウバンを活用した蓄熱・熱搬送技術

前術の通り、回収する熱の温度帯に応じて多種多様な潜熱蓄熱材が提案されてきた。しかし、50°C から 100°C の温度帯に着目すると、Fig. 1-3 の通り、燃料電池やガスエンジンなどのコージェネレーション機器の排熱や自動車排熱、太陽熱など、様々な熱源が存在するにも関わらず、当該温度帯で蓄放熱可能な潜熱蓄熱材の種類は限られている。

硫酸アルミニウムアンモニウム 12 水和物(アンモニウムミョウバン ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ))

は、融点  $94.5^{\circ}\text{C}$ 、密度  $1.64 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  の無機塩水和物である。アンモニウムミョウバンの融解潜熱は  $2.51 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  であり (Table 1-1), 前記密度を乗じて体積当たりの融解潜熱 (蓄熱密度) を求めると  $4.12 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  となる。アンモニウムミョウバンの蓄熱密度は既報の潜熱蓄熱材と比較しても高く、現時点で製品化がなされ市場に広く流通しているパラフィンの約 2 倍に相当する<sup>18)</sup>。また、アンモニウムミョウバンは食品添加物や肥料として流通しているため調達が容易であるとともに、前述のパラフィンと異なり不燃性の材料である。以上の特徴から、アンモニウムミョウバンは、 $50^{\circ}\text{C}$  から  $100^{\circ}\text{C}$  の温度帯にて機能する潜熱蓄熱材として有望な材料である。

アンモニウムミョウバンを用いた潜熱蓄熱材の研究開発の事例は幾つか報告されている。例えば、Suzuki ら<sup>27), 28)</sup>や Hidema ら<sup>29), 30)</sup>は、アンモニウムミョウバンと水と混合して得られるスラリーを、 $50^{\circ}\text{C}$  以上の温度帯で蓄放熱する潜熱輸送媒体として提案している (Fig. 1-4)。アンモニウムミョウバン単体の融点は  $94.5^{\circ}\text{C}$  であるが、水を加えることで相転移点を引き下げることができる。アンモニウムミョウバンと水を混合したスラリーにおいて、アンモニウムミョウバンの重量濃度が 35wt% の場合には、相転移点は約  $51^{\circ}\text{C}$  となる (Fig. 1-5)。相転移点よりも低い温度帯ではスラリー状態、高い温度帯では溶液状態となるが、いずれも流動性を有するため、熱媒体として配管搬送することができる。その他の事例として、アンモニウムミョウバンを主成分とした共晶塩が潜熱蓄熱材として提案されている。Jotshi らは、アンモニウムミョウバンと硝酸アンモニウムの共晶塩について、融点が  $53^{\circ}\text{C}$ 、凝固点が  $48^{\circ}\text{C}$  であることを報告しており、これらの蓄放熱特性から太陽熱を利用した暖房用途に当該共晶塩を活用することを提案している<sup>31)</sup>。また、Kishimoto と Hayashi は、融点が  $75^{\circ}\text{C}$  から  $90^{\circ}\text{C}$  の温度帯にあるアンモニウムミョウバンと塩化アンモニウムの共晶塩について、蓄えた潜熱を給湯熱源として活用することを提案している<sup>32)</sup>。

#### 1-4. 界面活性剤を活用した流動抵抗低減技術

配管熱搬送に関しては、これまでに述べてきた潜熱蓄熱材を活用した潜熱輸送媒体とは別に、希薄濃度の高分子を抵抗低減剤として活用し、熱媒体の搬送動力を低減する研究開発も進められてきた<sup>33), 34)</sup>。

このうち、抵抗低減剤に界面活性剤を使用した事例として、White が約 500 ppm の臭化セチルトリメチルアンモニウムと 1-ナフトールの混合物を添加した水溶液について、配管搬送時の摩擦係数が何も添加していない水よりも大幅に小さくなること、Reynolds 数を増加させると前記の抵抗低減効果が消失すること、および、配管径によって抵抗低減効果が消失する Reynolds 数が異なることを報告している (Fig. 1-6)<sup>35)</sup>。Savins は、オレイン酸ナトリウムを添加した水溶液について、同様の抵抗低減効果が得られるとともに、抵抗低減効果が塩化カリウムなどの電解質の添加による影響を受けること、および、配管径の大小に関わらず、抵抗低減効果の消失が一定の臨界せん断応力を境に起こることを見出した<sup>36)</sup>。また、Ohlendorf らは、第 4 級アルキルアンモニウム塩のカチオン性界面活性剤として、ヘキサデ



シルトリメチルアンモニウム塩の構造, 粘弾性, 抵抗低減効果について体系的に整理し報告している. これらの界面活性剤は, 長期間の使用に対しても劣化せず, 繰り返し抵抗低減効果を示した<sup>37)</sup>.

このような希薄濃度の界面活性剤については, 適当な対イオンの存在下, 臨界ミセル濃度を超えると球状ミセルを形成し, 更に濃度が上昇すると棒状ミセル構造 (Fig. 1-7) を形成することが知られている<sup>37),38)</sup>. また, 希薄濃度の界面活性剤水溶液のレオロジー特性として, せん断速度を段階的に増やしながら見かけ粘度を測定すると,  $50 \text{ s}^{-1}$  程度のせん断速度を境に見かけ粘度が急激に増加する. この結果から, せん断速度により誘起される状態 (Shear Induced-State (SIS)) が存在し, 棒状ミセルが何らかの構造を形成していることが指摘されている<sup>37),39)</sup>. また, SIS について, 見かけ粘度の上昇度合が溶液温度の上昇とともに低下すること, および, せん断速度の高い領域では見かけ粘度が減少に転じ,  $10^4 \text{ s}^{-1}$  程度の領域で添加剤のない水と同等のレベルになることも判明している<sup>40)</sup>. SIS 状態の緩和は少なくとも 2 つ緩和時間で記述される. 一方は 1 s 未満の速い緩和時間であるのに対し, もう一方は 1~1,000 s 程度の遅い緩和時間であり, 後者は引加するせん断速度が高くなるほど小さくなり, 最終的に消失することが報告されている<sup>37)</sup>.

界面活性剤から成る抵抗低減剤については, 実際にビル空調システムに導入されているものもある. 管内流の層流化に伴って熱伝達率が低下するため, 実運用においては熱交換器における伝熱性能の向上が課題となる.

### 1-5. 抵抗低減剤と潜熱輸送の組合せ

冷熱搬送の事例と異なり,  $50^\circ\text{C}$  以上の温度帯において潜熱蓄熱材を活用した配管熱搬送の実用化事例はない. その理由として, 前述の通り, 当該温度帯で蓄放熱可能な潜熱蓄熱材の種類自体が少ないことに加え, 相変化に伴い析出した潜熱蓄熱材の結晶粒子による管内閉塞の発生や圧力損失の上昇が挙げられる.

これに対し, Indratono ら<sup>41)</sup>と Suzuki ら<sup>42)-45)</sup>は, 無機塩水和物と水を混合して得られる潜熱輸送スラリーと抵抗低減剤 (陽イオン界面活性剤) を組み合わせる手法を考案した. そして, この手法を前述のアンモニウムミョウバン水和物スラリーにも適用し, 陽イオン性界面活性剤 (塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム) と対イオン供給源 (サリチル酸ナトリウム) を添加することを提案するとともに, 配管搬送試験にて, アンモニウムミョウバンの共存下でも界面活性剤の抵抗低減効果が発現したと報告している (Fig. 1-8)<sup>28)</sup>. 更に, Hidema らは, アンモニウムミョウバン水和物スラリーの結晶粒子の凝集・沈降を防止するために, 希薄濃度のポリビニルアルコール (PVA) を安定剤として添加することを提案し, 試験管試験にて 3~4 日間凝集・沈降防止効果が持続するとともに, 配管搬送試験にて, PVA 共存下でも前記陽イオン性界面活性剤の抵抗低減効果が阻害されないことを報告している (Fig. 1-9)<sup>29,30)</sup>.

## 1-6. 本研究の目的

ここまで述べてきたように、50°C から 100°C の温度帯における蓄熱・熱搬送技術に関しては、当該温度帯で高密度に蓄放熱可能な潜熱蓄熱材そのものの設計指針を確立することが課題である。また、抵抗低減剤と潜熱蓄熱材を組み合わせた熱媒体に関しては、流動・伝熱特性が複雑であるため、これらの特性を詳細に評価するとともに、特性を再現する理論モデルを構築することが課題である。

本研究では、50°C から 100°C の温度帯における定置式蓄熱および配管潜熱輸送の双方への適用が期待されるアンモニウムミョウバンに着目し、それぞれの用途における材料およびシステムの設計指針確立を目指し、以下に取り組むこととした。

1. ガスエンジン排熱温度帯（約 90°C）にて潜熱蓄熱可能なアンモニウムミョウバンベース潜熱蓄熱材の調整と蓄放熱性能の評価
2. 抵抗低減剤としてカチオン性界面活性剤、粒子の凝集・沈降防止用安定剤として PVA を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性および相変化挙動の評価
3. 上記の界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性を再現する理論モデルの検討

## 1-7. 本論文の構成

第二章では、50°C から 100°C の温度帯の種々の排熱のうち、約 90°C のガスエンジン排熱をターゲットに選定した。そして、当該温度帯で高密度に蓄放熱可能な新規のアンモニウムミョウバン系潜熱蓄熱材を調整するとともに、その蓄熱・放熱性能を評価した。更に、熱需要のない時間帯にガスエンジン排熱を回収し、熱需要のある時間帯に給湯・冷暖房の熱源として放熱する定置式蓄熱槽の用途を想定し、新規蓄熱材を充填した 160 L 容量の蓄熱槽を試作した。160 L 蓄熱槽の蓄熱・放熱性能の評価試験結果から、新規蓄熱材の活用により既存貯湯槽のサイズと放熱ロスを大幅に低減できる可能性を示した。

第三章では、50°C 以上の温度帯での配管潜熱輸送に有望なアンモニウムミョウバン水和物スラリーにカチオン性界面活性剤と PVA を添加した熱媒体について、配管径の違いが流動・伝熱特性に及ぼす影響を明らかにした。また、Colburn の  $j$  ファクターと管摩擦係数の比を用いて配管潜熱輸送の効率を議論し、前記添加剤を加えたアンモニウムミョウバン水和物スラリーでは、カチオン性界面活性剤の抵抗低減効果の寄与により、添加剤のない場合と比較して潜熱輸送の効率が向上することを示した。更に、シェルアンドチューブ式熱交換器を活用して、添加剤を加えたアンモニウムミョウバン水溶液が、熱交換器を通過する際にスラリー状態へと相変化する挙動を調べた。そして、流動条件下においても溶液が過冷却現象を示すこと、および、過冷却度が線流速低下とともに増大することを明らかにした。

第四章では、カチオン性界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーについて、界面活性剤による抵抗低減効果、および、相変化と配管径の変化が流動特性に及

ぼす影響を再現する理論モデルの検討を行った。具体的に、Mizushina と Usui らが希薄界面活性剤水溶液の流動特性を記述するために提案した粘弾性減衰関数モデルに対し、相変化の影響を考慮できるようにするため、アレニウス型の温度補正と Einstein の粘度式による補正を施した修正 Bird-Carreau モデルを組み込んだ。本モデルを用い、配管径毎に、溶液状態およびスラリー状態における管摩擦係数を計算して実験値との比較を行い、溶液状態・スラリー状態ともに計算結果が実験結果を良好に予測していることを示した。

第五章では、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を高温化する手法について検討した。アンモニウムミョウバンは温度上昇とともに溶解度が急増するため、相変化温度を上昇させるためにアンモニウムミョウバンの投入量を増やす手法では、相変化温度が高温になるほど大量のアンモニウムミョウバンが必要になる。一方、本章では、アンモニウムミョウバンの代わりに、温度変化に対する溶解度変化が小さく、かつ、溶解時にアンモニウムミョウバンと共通のイオンを生成する硫酸アンモニウムを添加し、相変化温度を向上できるか検証を行った。ビーカ試験、および、配管搬送試験により、硫酸アンモニウムの添加により、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を 10°C 以上上昇させることができることが明らかになった。

第六章では、第二章から第五章までの検討結果を総括するとともに、50°C から 100°C の温度帯における定置式蓄熱と配管潜熱輸送の実用化に向けた課題を整理し、今後の研究開発の展開について述べた。

Table 1-1 Physical properties of phase change materials

PCMs	Density ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Latent heat of fusion ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Ice ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$1.00\times 10^3$	0	$3.34\times 10^2$
Cyclopentane ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )-in-water emulsions <sup>11)</sup>	$9.48\times 10^2$	6.8	$2.84\times 10^2$
TBAB ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBr}$ ) hydrate <sup>46)</sup>		Type B	$1.93\times 10^2$
		Type A	$2.00\times 10^2$
Octadecane ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ) <sup>15)</sup>	$8.50\times 10^2$	28	$2.23\times 10^2$
Microencapsulated PCM particles consisting octadecane ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ) <sup>15)</sup>	$1.00\times 10^3$	28	$1.67\times 10^2$
TBAF ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NF}$ ) hydrate <sup>8)</sup>		28.8	$2.30\times 10^2$
Trimethylolethane trihydrate ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>9)</sup>	$1.12\times 10^3$	30	$2.18\times 10^2$
Sodium sulfate decahydrate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>18), 47)</sup>	$1.46\times 10^3$	32.4	$2.50\times 10^2$
disodium hydrogen phosphate dodecahydrate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>16), 48)</sup>	$1.52\times 10^3$	35	$2.81\times 10^2$
Sodium thiosulfate pentahydrate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>18)</sup>	$1.65\times 10^3$	48	$2.00\times 10^2$
Sodium acetate trihydrate ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>19), 49)</sup>	$1.45\times 10^3$	58	$2.65\times 10^2$
Eutectic salt ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 7.0 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>21)</sup>		78.2	$1.55\times 10^2$
D-threitol ( $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sup>22), 50)</sup>	$1.39\times 10^3$	87.0	$2.51\times 10^2$
Magnesium nitrate hexahydrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>21), 51)</sup>	$1.64\times 10^3$	89.3	$1.50\times 10^2$
Ammonia alum hydrate ( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>27)</sup>	$1.64\times 10^3$	94.5	$2.51\times 10^2$
magnesium chloride hexahydrate ( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>18)</sup>	$1.56\times 10^3$	117	$1.72\times 10^2$
Erythritol ( $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sup>23)</sup>	$1.48\times 10^3$	118	$3.40\times 10^2$

## 潜熱蓄熱材 (PCM)

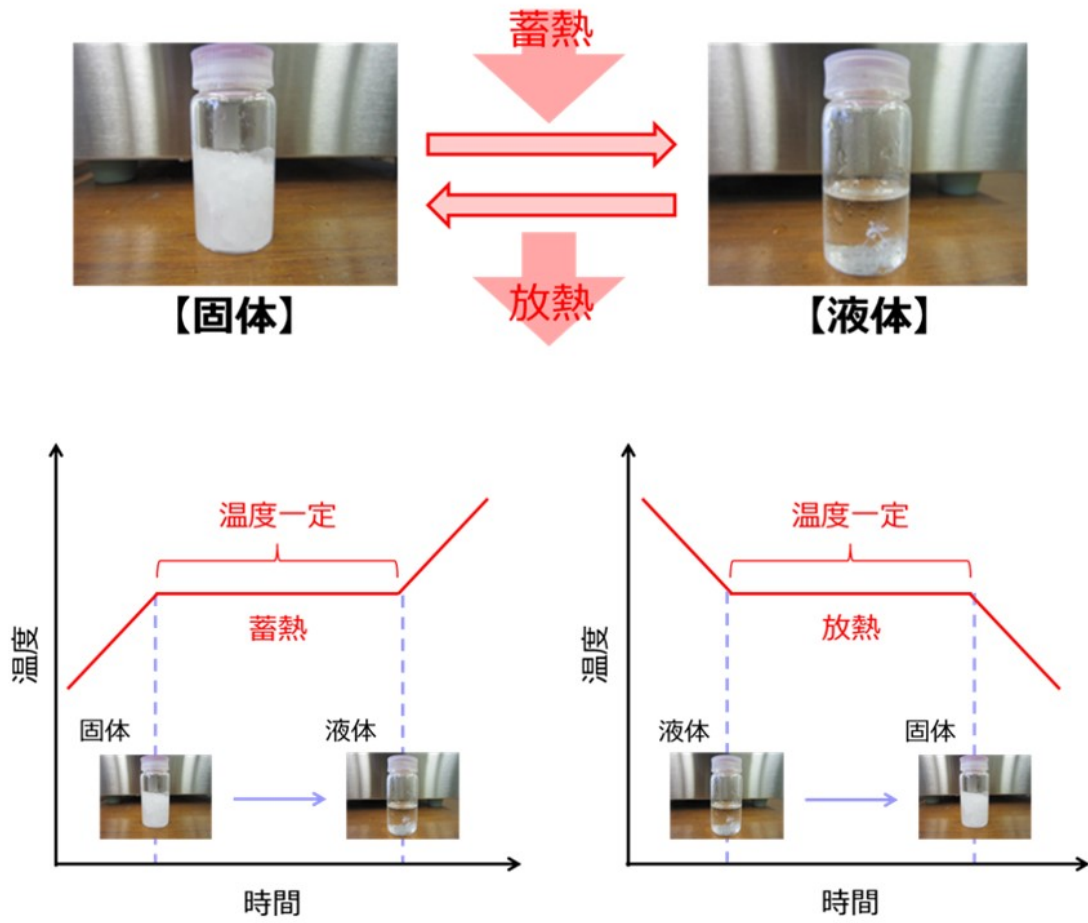


Fig. 1-1 Features of phase change materials

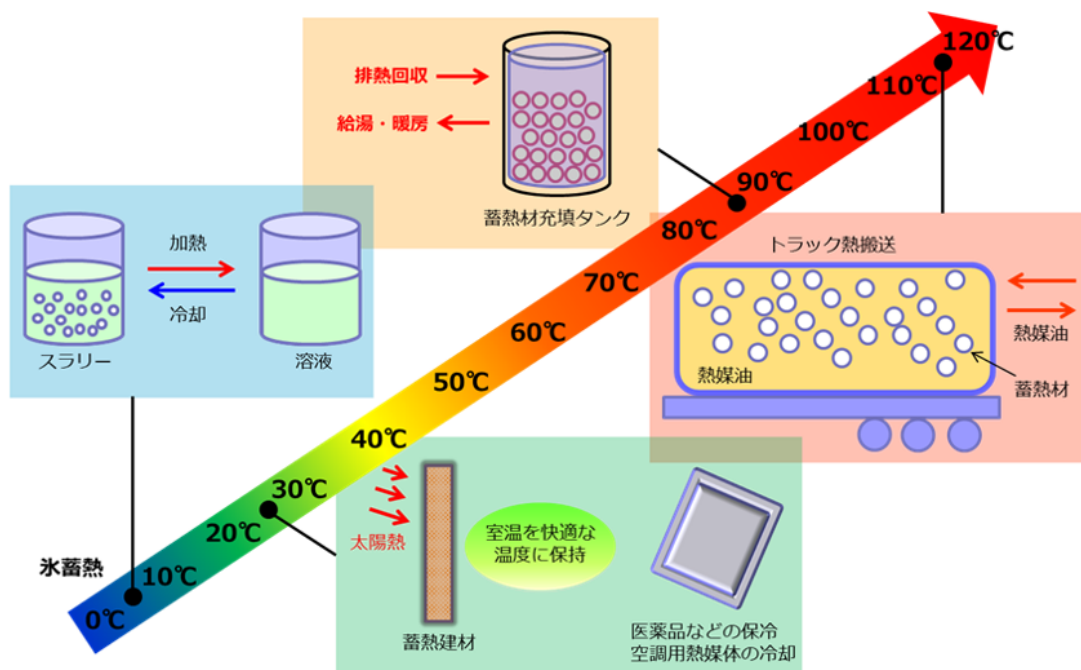


Fig. 1-2 Applications of phase change materials

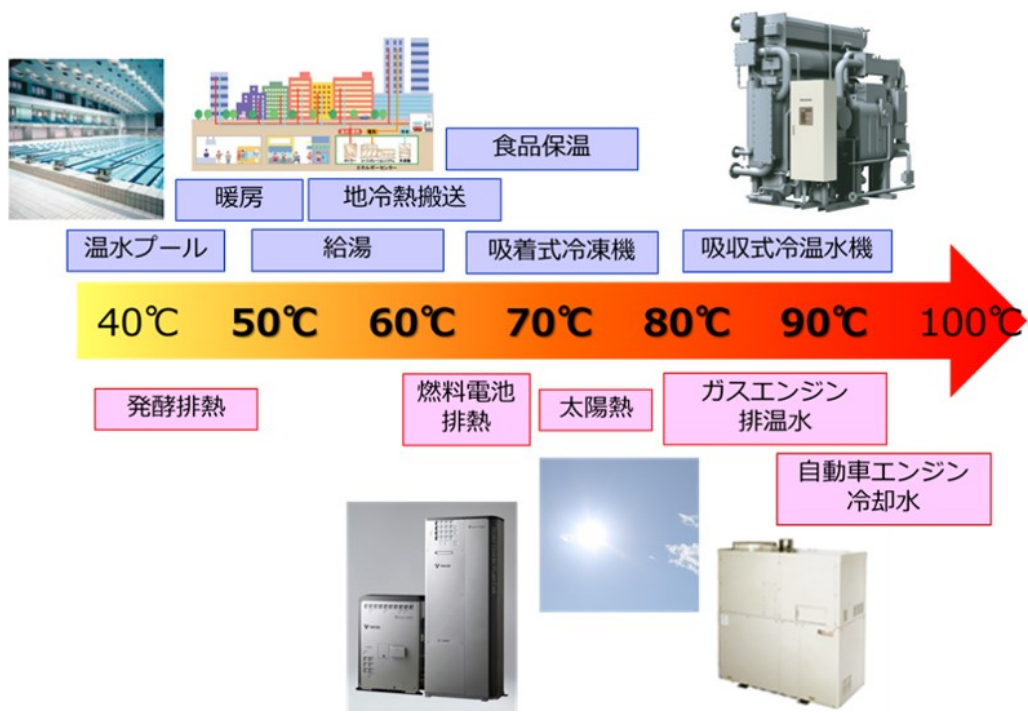


Fig. 1-3 Temperature and application of heat

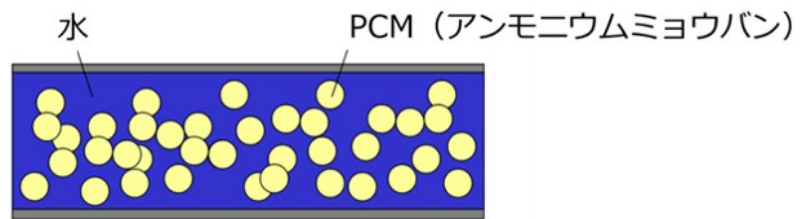


Fig. 1-4 Concept image of latent heat transportation with ammonia alum hydrate slurries



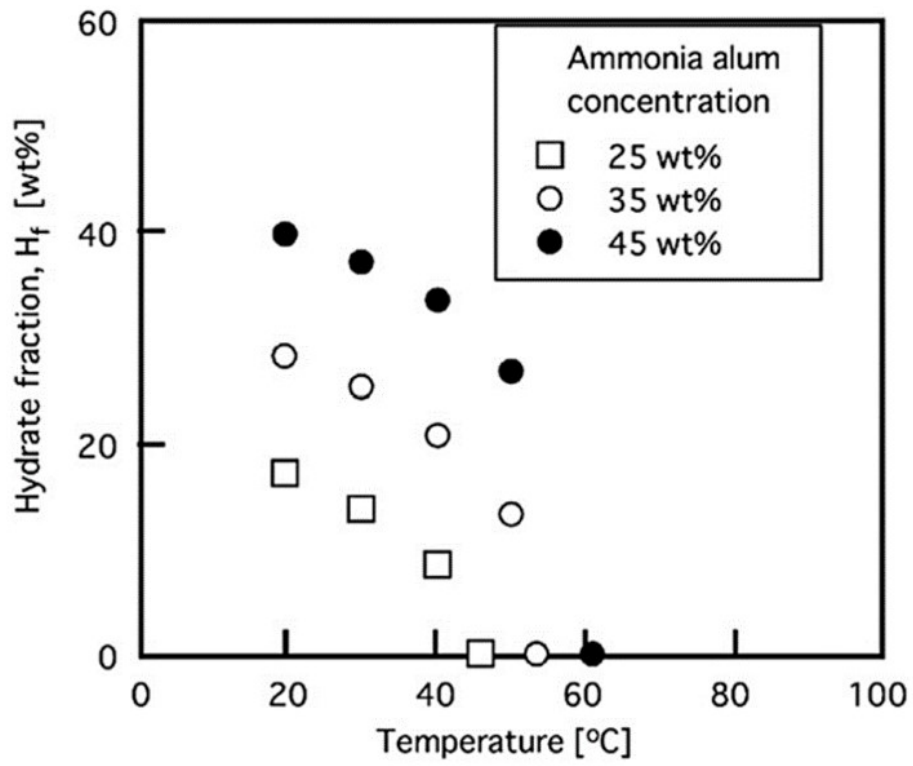


Fig. 1-5 Hydrate fraction of ammonia alum hydrate slurries<sup>27)</sup>

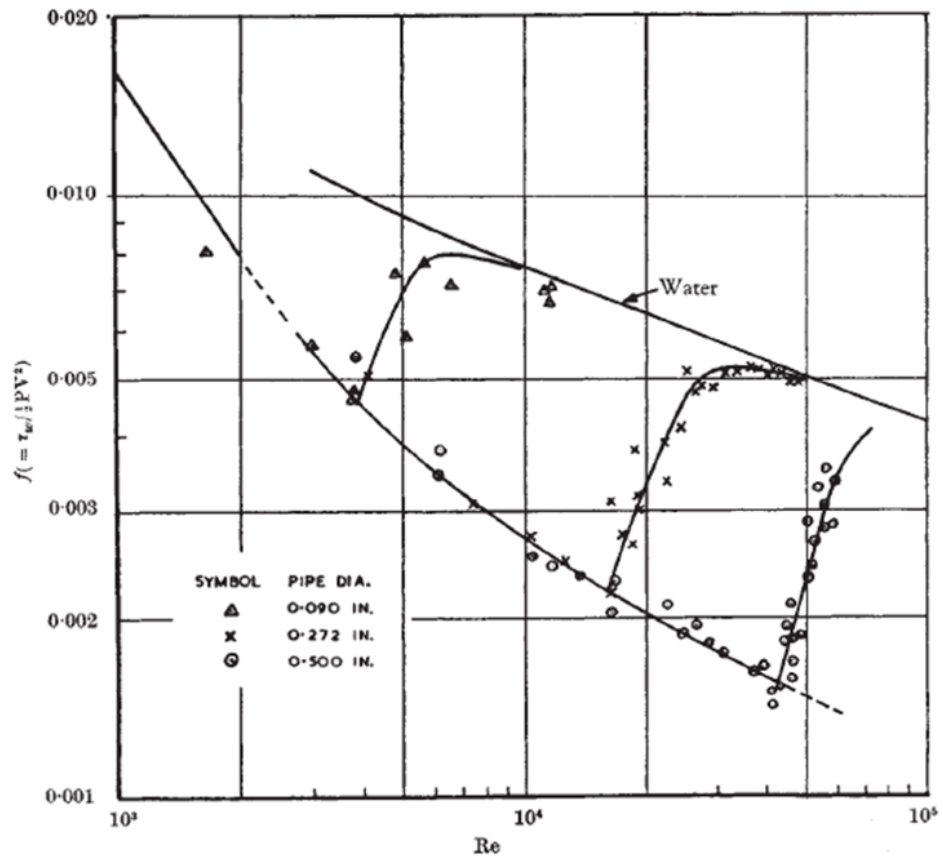


Fig. 1-6 Pipe diameter effect on drag reduction phenomena of dilute aqueous solution of Cetyltrimethylammonium bromide/1-naphthol (508 ppm)<sup>35)</sup>

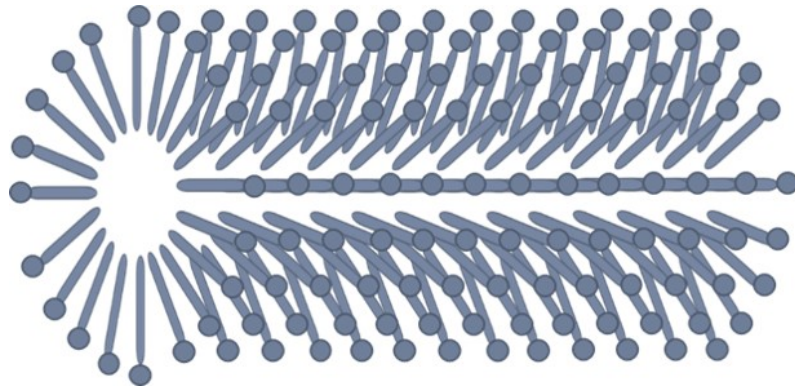


Fig. 1-7 Image diagram of rod-like micelle structure

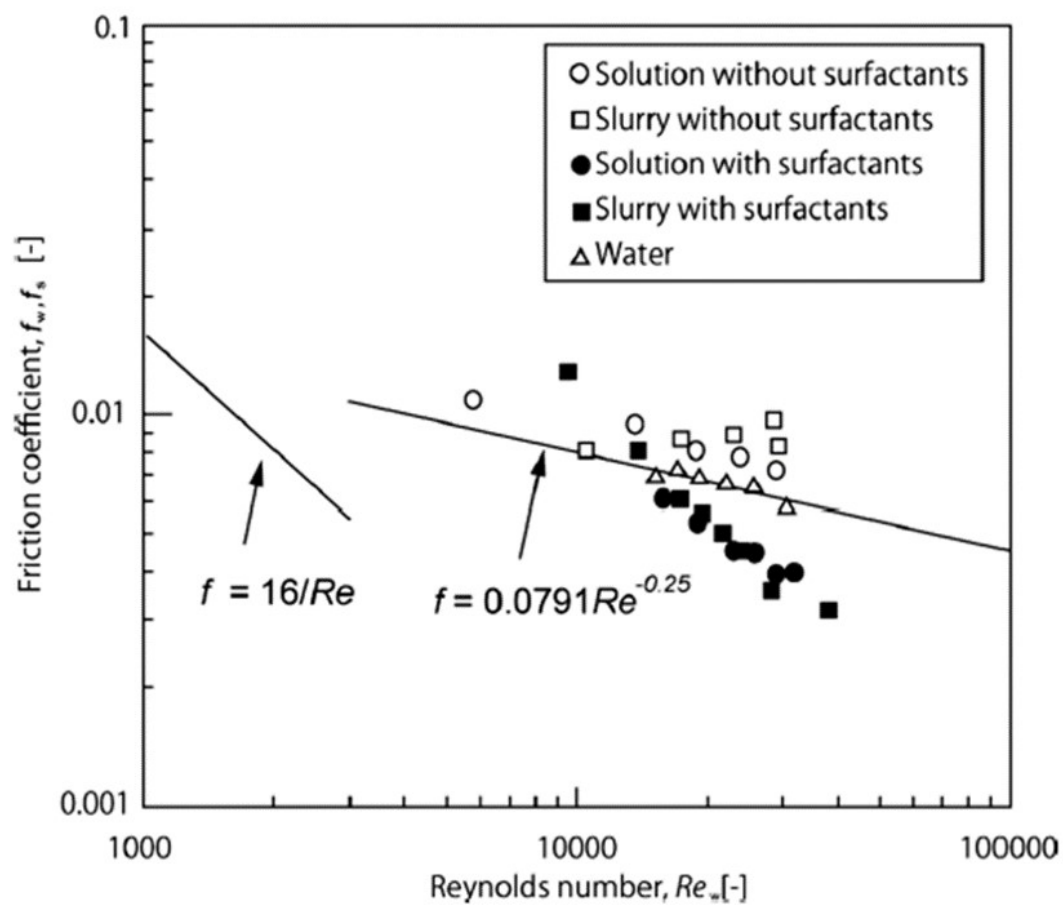


Fig. 1-8 Friction coefficients of ammonia alum hydrate solutions and slurries with behenyl trimethyl ammonium chloride and sodium salicylate<sup>28)</sup>

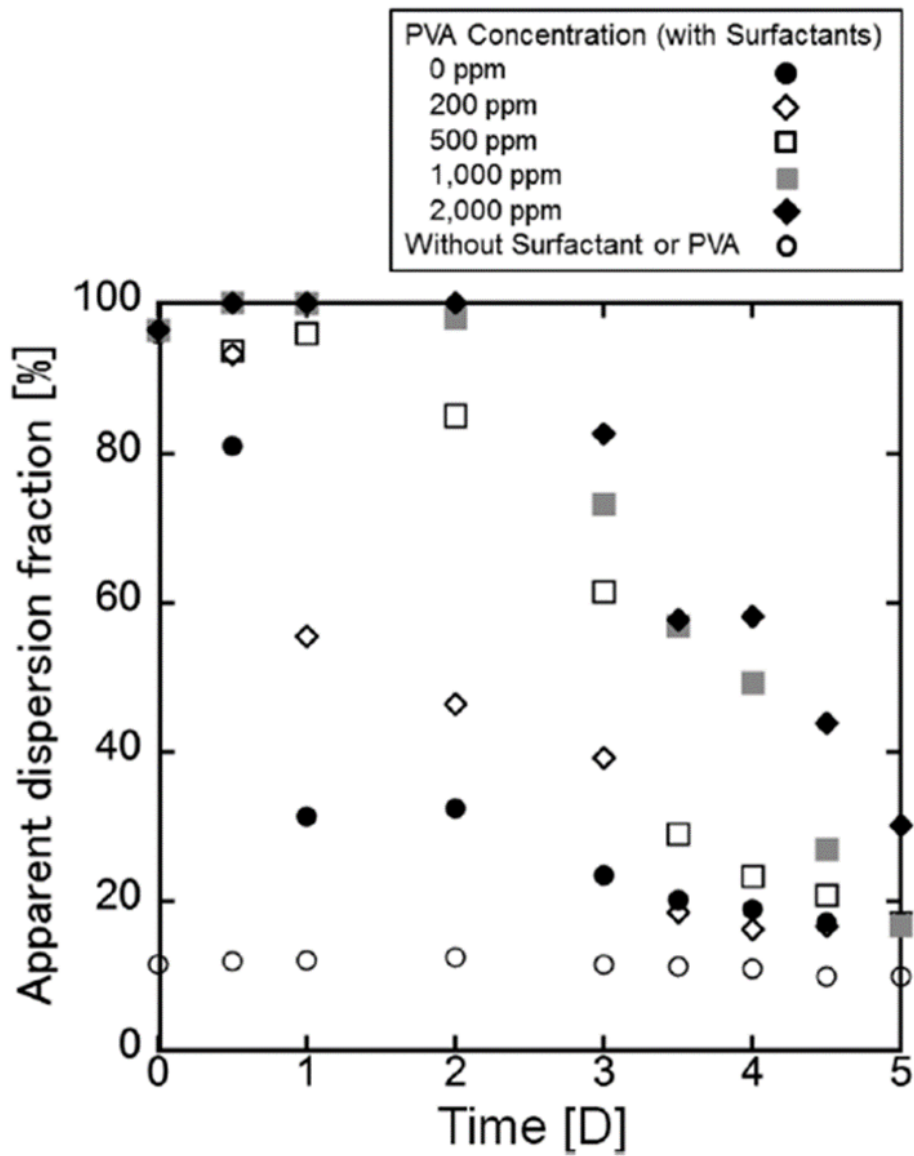


Fig. 1-9 Apparent dispersion fraction of ammonia alum hydrate slurries with PVA during sedimentation experiments<sup>29)</sup>

## 参考文献

- 1) New Energy and Industrial Technology Development Organization, “Research and development project for innovative thermal management materials and technologies,” <http://www.nedo.go.jp/content/100749586.pdf>, (accessed 27/2/2018).
- 2) Yanadori, M., Tsubota, Y. and Kobori, H., “Fundamental Study of the Melting Process of Crushed Ice in a Heat Storage Container,” *Heat Transfer – Asian Research*, 28(7), pp. 583-596, (1999).
- 3) Ure, Z. and Mashrae, M., “Slurry ice based cooling systems,” *Proceedings of IIR 20th International Conference on Refrigeration into the Third Millennium*, Sydney, Australia, IIF/IIR, 5, paper No. 3, (1999).
- 4) Fukusako, S., Kozawa, Y., Yamada, M. and Tanino, M., “Fundamental Researches and Development on Fine Crystalline Ice Slurries in Japan,” *Trans. JSRAE*, 17, pp. 413-437, (2000).
- 5) Matsumoto, Y., Yokogawa, A., Uno, M., Kitaura, K. and Iwakawa, S., “Study on Ice-Production Capacity for Slurry-Ice Manufacturing Apparatus with the Concentration of NaCl Solution,” *Journal of MMIJ*, 124, pp. 240-244, (2008).
- 6) Fukushima, S., Takao, S., Ogoshi, H., Ida, H., Matsumoto, S., Akiyama, T. and Otsubo, T., “Development of High-Density Cold Latent Heat with Clathrate Hydrate,” *NKK Tech. Rep.*, 166, pp. 65-70, (1999).
- 7) Dabouret, M., Cournil, M. and Herri, J. -M., “Rheological Study of TBAB Hydrate Slurries as Secondary Two-Phase Refrigerants,” *Int. J. Refrig.*, 28, pp. 663-671, (2005).
- 8) Mizushima, T., Inada, T., Takemura, F., Yabe, A. and Kawamura, H., “Melting Characteristics of Tetra n-Butyl Ammonium Fluoride Clathrate Hydrate,” *Therm. Sci. Eng.*, 16(1), pp. 41-48, (2008).
- 9) Yamazaki, M., Sasaki, C., Kakiuchi, H., Osano, Y. T. and Suga, H., “Thermal and structural characterization of trimethylolethane trihydrate,” *Thermo. Acta*, 387, pp. 39-45, (2002).
- 10) Kakiuchi, H., Yabe, M. and Yamazaki, M., “A Study of Trimethylolethane Hydrate as a Phase Change Material,” *J. Chem. Eng. J.*, 36(7), pp. 788-793, (2003).
- 11) Nakajima, M., Ohmura, R. and Mori, Y. H., “Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, pp. 8933-8939, (2008).
- 12) Choi E., Cho Y. I. and Lorsch, H. G., “Forced convection heat transfer with phase-change-material slurries: Turbulent flow in a circular tube,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, 37, pp. 207-215, (1994).
- 13) Khudhair, A. M. and Farid, M. M., “A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials,” *Energy Conversion and Management*, 45, pp. 263-275, (2004).
- 14) Tyagi, V. V., Kaushik, S. C., Tyagi, S. K. and Akiyama, T., “Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, pp. 1373-1391, (2011).
- 15) Yamagishi Y., Takeuchi, H., Pyatenko, A. and Kayukawa, N., “Characteristics of

- Microencapsulated PCM slurry as a Heat-Transfer Fluid,” *AIChE Journal*, 45(4), pp.696-707, (1999).
- 16) Suzuki, H., Kishimoto, T., Komoda, Y. and Usui, H., “Investigation of Thermal Properties of Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> Hydrate Slurries for Evaluating Their Use as a Coolant in Absorption Chillers,” *J. Chem. Eng. Japan*, 43(1), pp. 34-39, (2010).
  - 17) Tamaru, M., Suzuki, H., Hidema, R., Komoda, Y. and Suzuki, K., “Fabrication of hard-shell microcapsules containing inorganic materials,” *Int. J. Refrig.*, 82, pp. 97-105, (2017).
  - 18) Lorsch, H. G., Kauffman, K. W. and Denton, J. C., “Thermal Energy Storage for Solar Heating and Off-peak Air Conditioning,” *Energy Conversion*, 15, pp. 1-8, (1975).
  - 19) Ulman, A. and Valentin, B., “Investigations of Sodium Acetate Trihydrate For Solar Latent Heat Storage, Controlling the Melting Point,” *Solar Energy Materials*, 9, pp. 177-181, (1983).
  - 20) Dannemand, M., Kong, W., Johansen, J. B. and Furbo, S., “Laboratory test of a cylindrical heat storage module with water and sodium acetate trihydrate,” *Energy Procedia*, 91, pp. 122-127, (2016).
  - 21) Nagano, K., Ogawa, K., Mochida, T., Hayashi, K. and Ogoshi, H., “Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat,” *Appl. Therm. Eng.*, 24, pp. 221-232, (2004).
  - 22) Hirano, S. and Takeuchi, H., “Characteristic of Reheating Operation in Supercooled Thermal Energy Storage Unit for Hot Water Supply or Space Heating,” *Energy Procedia*, 57, pp. 3140-3149, (2014).
  - 23) Kaizawa, A., Kamano, H., Kawai A., Jozuka T., Senda, T., Maruoka, N. and Akiyama, T., “Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material,” *Energy Conversion and Management*, 49, pp. 698-706, (2008)
  - 24) Pacheco, J. E., Bradshaw, R. W., Dawson, D. B., Rosa, W. D., Gilbert, R., Goods, S. H., Hale, M. J., Jacobs, P., Jones, S. A., Kolb, G. J., Prairie, M. R., Reilly, H. E., Showalter, S. K. and Vant-Hull, L. L., “Final Test Evaluation Results from the Solar Two Project,” SAND2002-0120, (2002).
  - 25) Gomez, J. C., “High-Temperature Phase Change Materials (PCM) Candidates for Thermal Energy Storage (TES) Applications,” Milestone Report, NREL/TP-5500-51446, (2011).
  - 26) Nomura, T., Zhu, C., Sheng N., Saito, G. and Akiyama, T., “Microencapsulation of Metal-based Phase Change Material for High-temperature Thermal Energy Storage,” *Sci. Rep.*, 5, pp. 1-8, (2015).
  - 27) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami, T., “Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries,” *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
  - 28) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T. and Fudaba, T., “Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate Slurry Treated with Surfactants,” *J. Chem. Eng. Japan*, 45(2), pp. 136-141, (2012).

- 29) Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y. and Toyoda, T., "Phase Separation Characteristics of Ammonium Alum Hydrates with Poly Vinyl Alcohol," *J. Chem. Eng. Japan*, 47(2), pp. 169-174, (2014).
- 30) Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y. and Suzuki, H., "Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 124, pp. 1334-1346, (2018).
- 31) Jotshi, C. K., Hsieh, D. Y., Goswami, D. Y., Klausner, J. F. and Srinivasan, N., "Thermal Storage in Ammonium Alum/Ammonium Nitrate Eutectic for Solar Space Heating Applications," *J. Sol. Energy Eng.*, 120(1), pp. 20-24, (1998).
- 32) Kishimoto, A. and Hayasi, K., "A Phase Change Material," Japanese Patent No. 4830572, (2011).
- 33) Virk, P. S., "Drag Reduction Fundamentals," *AIChE*, 21(4), pp. 625-656, (1975).
- 34) Shenoy, A. V., "A review on drag reduction with special reference to micellar systems," *Colloid & Polymer Sci.*, 262, pp.319-327, (1984).
- 35) White, A., "Flow Characteristics of Complex Soap Systems," *Nature*, 214, pp. 585-586, (1967).
- 36) Savins, J. G., "A Stress-Controlled Drag-Reduction Phenomenon," *Rheol. Acta*, 6, pp. 323-330, (1967).
- 37) Ohlendorf, D., Interhal, W. and Hoffmann, H., "Surfactant systems for drag reduction: physico-chemical properties and rheological behavior," *Rheol. Acta*, 25(5), pp. 468-486, (1986).
- 38) Gravsholt, S., "Viscoelasticity in Highly Dilute Aqueous Solutions of Pure Cationic Detergents," *J. Colloid Interface Sci.*, 57(3), pp. 575-575, (1976).
- 39) Rehage, H. and Hoffmann, H., "Shear induced phase transitions in highly dilute aqueous detergent solutions," *Rheol. Acta*, 21, pp. 561-563, (1982).
- 40) Usui, H., Itoh, T. and Saeki, T., "On pipe diameter effects in surfactant drag-reducing pipe flows," *Rheol. Acta*, 37, pp. 122-128, (1998).
- 41) Indratono, Y. S., Ushi, 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. J.*, 39, pp. 623-632, (2006).
- 42) Suzuki, H., Itotagawa, T., Indratono, Y. S., Usui, H. and Wada, N., "Rheological Characteristics of Trimethylolethane Hydrate Slurry Treated with Drag-Reducing Surfactants," *Rheol. Acta*, 46(2), pp. 287-295, (2006).
- 43) Suzuki, H., Wada, N., Usui, H., Komoda, Y. and Ujiie, S., "Drag-reduction of trimethylolethane hydrate slurries treated with surfactants," *Int. J. Refrig.*, 32, pp. 931-93, (2009).
- 44) Suzuki, H., Takeishi, S. and Komoda, Y., "Effect of molar ratio of counter-ions to surfactants treating trimethylolethane hydrate slurries," *J. Chem. Eng. Japan*, 43(4), pp. 349-354, (2010).
- 45) Suzuki, H., Tateishi, S. and Komoda, Y., "Effect of molar ratio of counter-ions to cationic surfactants on drag reduction characteristics of trimethylolethane hydrate slurries," *Int. J. Refrig.*,



- 33(8), pp. 1632-1638, (2010).
- 46) Oyama H., Shimada Y., Ebinuma T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagano, J. and Narita, H., "Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals," *Fluid Phase Equilibria*, 234, pp. 131-135, (2005)
  - 47) Safety data sheet of sodium sulfate decahydrate published by FUJIFILM Wako Pure Chemical Cooperation, <http://www.siyaku.com/uh/Shs.do?now=1545508078997>, (revised 13/1/2018).
  - 48) Safety data sheet of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate published by FUJIFILM Wako Pure Chemical Cooperation, <http://www.siyaku.com/uh/Shs.do?dspCode=W01W0119-0284>, (revised 12/1/2018).
  - 49) Safety data sheet of sodium acetate trihydrate published by KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd., <http://www.kishida.co.jp/product/catalog/detail/id/11222>, (revised 11/11/2014).
  - 50) Hidaka, H., Yamazaki, M., Yabe, M., Kakiuchi, H., Ona, E. P., Kojima, Y. and Matsuda, H., Evaluation of Fundamental Characteristics of Threitol for Latent Heat Storage for Hot Water Supply," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 30(4), pp. 552-555, (2004).
  - 51) Safety data sheet of magnesium nitrate hexahydrate published by FUJIFILM Wako Pure Chemical Cooperation, <http://www.siyaku.com/uh/Shs.do?dspCode=W01W0113-0026>, (revised 15/5/2018).

## 第二章

### ガスエンジン排熱の有効利用に向けたアンモニウムミョウバン系潜熱蓄熱材の開発

#### 2-1. 緒言

ガスエンジンコージェネレーションシステムでは、発電中に発生した排熱をエンジン冷却水で回収している。排熱回収した冷却水の温度は約 90°C に到達し、給湯用途の他、吸収式冷温水機の再生機に熱供給することで冷房用途にも活用される (Fig. 2-1)。しかし、排熱発生と熱需要の間に時間的・空間的なギャップが存在する場合には、冷却水により回収された排熱の利用は困難となり、例えば、ガスエンジン附带のラジエータから未利用のまま放熱される。

一方、潜熱蓄熱材は、高い蓄熱密度と温度保持性を有する材料である。ガスエンジン排熱を潜熱蓄熱材に回収して蓄え、給湯・冷暖房の需要のある時間帯に取り出し活用することができれば、排熱を有効活用する機会が増え、省エネ性の向上や二酸化炭素の排出削減に繋がるものと考えられる。

Fig. 2-2 に潜熱蓄熱材と温水を充填した蓄熱槽を用いた給湯・冷暖房システムの概念図を示す。蓄熱槽内の温水は、ガスエンジン冷却水を兼ねており、蓄熱運転時にはポンプ循環によってガスエンジンと蓄熱槽の間を循環し、回収したガスエンジン排熱を蓄熱槽まで搬送する。蓄熱槽内に充填された潜熱蓄熱材は、ガスエンジン冷却水を介してガスエンジン排熱を蓄える。後述の通り、本研究で取り扱う潜熱蓄熱材は水溶性物質により構成されるため、蓄熱槽内の潜熱蓄熱材は容器または袋に小分け充填・封入され、槽内温水と直接接触しない構成となっている。既製品の容器や袋を転用する場合、各容器・袋への潜熱蓄熱材充填量は 100 g 以上であると想定される。蓄熱槽に蓄えられた熱の取り出しは、ポンプ循環により、槽内温水を蓄熱槽と熱利用機器の間で循環させることで行われる。Fig. 2-2 に記載の通り、槽内温水を吸収式冷温水機の再生機に投入することで、蓄熱槽に蓄えた熱を、給湯・暖房用途だけでなく、冷房用途にも活用することができる。また、潜熱蓄熱材は蓄熱密度が大きいいため、温水のみ充填した従来貯湯槽と比較して、蓄熱槽のサイズを大幅に縮小できると期待される。

本研究では、ガスエンジン排熱の回収と時間差利用に有望な潜熱蓄熱材として、融点がガスエンジン排熱温度帯近傍にあり (94.5°C)、融解潜熱量が大きく ( $2.51 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )、かつ、安全性が高く安価な食品添加物および肥料として流通しているアンモニウムミョウバン ( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (Table 1-1) に着目した。序論で述べた通り、アンモニウムミョウバンを用いた潜熱蓄熱材は幾つか提案されている<sup>1)-6)</sup>。しかし、多くの事例において当該潜熱蓄熱材が蓄えた潜熱を放熱する温度帯は 80°C 未満である。Fig. 2-2 のように、潜熱蓄熱材が冷却水を介してガスエンジン排熱を回収し、時間差をおいて吸収式冷温水機に熱供給する場合、ガスエンジンの効率低下を防ぎ、かつ、吸収式冷温水機を駆動するために、冷却水温を 80°C 以上に保持する必要がある。また、ガスエンジン排熱回収後の冷却水温は約 90°C で

あり、アンモニウムミョウバン単体の融点 (94.5°C) を下回るため、アンモニウムミョウバン単体の融点を引き下げる検討も必要である。すなわち、Fig. 2-2 の蓄熱システムの実現に向けて、潜熱蓄熱材の蓄放・放熱温度を 80 °C と 90°C の間に収まるように調整すること課題である。そこで、本研究では、アンモニウムミョウバンを主成分とし、蓄熱・放熱温度が 80 °C と 90°C の間となる新規潜熱蓄熱材を調整するとともに、当該蓄熱材を充填した小型蓄熱槽を試作し、これらの蓄放熱性能を評価した。

## 2-2. 実験方法

### 2-2-1. 試料

硫酸アルミニウムアンモニウム 12 水和物(アンモニウムミョウバン( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ))の融点調整剤探索の指針を Fig. 2-3 に示す。アンモニウムミョウバンの融液および水溶液は弱酸性を呈するため、中和反応の発生を防止する観点から、弱酸強塩基の塩を融点調整剤の候補から除外した。また、アンモニウムミョウバンは水溶性の物質であるため、水や無機塩水和物など、水を含む物質を添加するとアンモニウムミョウバンの一部が溶解してしまい、蓄熱量の低下を招く恐れがある。そこで、水を含む物質も候補から除外した。更に、非水溶性物質は、アンモニウムミョウバンが蓄熱し融液状態となった際に分離し、均一に混合した状態を維持できない恐れがある。そこで、非水溶性物質を候補から除外し、水溶性物質から候補材料を選定することとした。また、安全性の観点から、不燃性の食品添加物から添加剤を選定することとした。

本研究では、上記要件を満たす融点調整剤として、無水硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) に着目した。アンモニウムミョウバンの密度  $1.64 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  に対して、無水硫酸ナトリウムの密度は  $2.7 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  と大きい。両者の密度差分離を防止するため、増粘剤として D-マンニトールを添加することとした。構成成分の物性を Table 2-1 に示す。前述の通り、これらの構成成分は、いずれも食品添加物としても使用されている物質である。

試料の調整手順は次の通りである。アンモニウムミョウバンの粉末に対し、融点調整剤として無水硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) を、増粘剤として D-マンニトール ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) を粉末状態で添加し、これらを混合・攪拌して潜熱蓄熱材の試料を調整した。本研究では、無水硫酸ナトリウムの添加濃度  $X_S$  (wt%) が潜熱蓄熱材の融点に及ぼす影響を評価するため、無水硫酸ナトリウムの添加濃度を 0 wt% から 10 wt% の範囲で変化させて試料を調整し、蓄放熱性能を比較することとした。なお、全ての試料について、マンニトールの添加濃度  $X_M$  (wt%) は 8 wt% に固定した。各原料と調整した試料の外観を Fig. 2-4 に示す。

### 2-2-2. 潜熱蓄熱材の蓄放熱性能の測定

前記潜熱蓄熱材の蓄放熱性能を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて潜熱蓄熱材の蓄熱量と蓄放熱温度帯を実測した (Fig. 2-5)。DSC 測定装置は、TA Instrument 社の Discovery DSC250 を使用した。10 mg の試料を秤取してアルミニウム製のサンプルパンに入

れ、アルミニウム製の蓋を取り付けて密閉した上で、Table 2-2 の条件にて測定を実施した。ここで、DSC 測定における加熱温度、昇温速度、保持時間、降温速度をそれぞれ  $T_h$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $r_h$  ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $t_h$  (min),  $r_c$  ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) とする。まず、試料の融点と融解潜熱を実測することを目的に、各試料を  $30^{\circ}\text{C}$  と  $98^{\circ}\text{C}$  ( $T_h=98$ ) の間で、 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  で加熱・冷却した ( $r_h=r_c=2$ )。  $98^{\circ}\text{C}$  到達後の保持時間は  $20\text{ min}$  ( $t_h=20$ ) とした。次に、ガスエンジン排熱温度帯 (約  $90^{\circ}\text{C}$ ) での蓄放熱挙動を評価するため、各試料を  $30^{\circ}\text{C}$  と  $90^{\circ}\text{C}$  ( $T_h=90$ ) の間で、 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  で加熱・冷却し ( $r_h=r_c=2$ )、蓄放熱量の変化などを測定・比較した。  $90^{\circ}\text{C}$  到達後の保持時間は  $20\text{ min}$  ( $t_h=20$ ) とした。更に、加熱温度  $T_h$  が潜熱蓄熱材の蓄放熱挙動に及ぼす影響を詳細に評価するため、 $T_h$  を  $85^{\circ}\text{C}$  と  $98^{\circ}\text{C}$  の間で  $1^{\circ}\text{C}$  ずつ変化させて同様の試験を実施した ( $85 \leq T_h \leq 98, r_h=r_c=2, t_h=20$ )。また、昇温・降温速度が試料の蓄放熱挙動に及ぼす影響を評価するため、測定開始・終了時の温度を  $30^{\circ}\text{C}$ 、加熱温度  $T_h$  を  $90^{\circ}\text{C}$  に固定し、昇温・降温速度を  $0.1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  から  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  の範囲で変化させて同様の試験を実施した ( $0.1 \leq r_h=r_c \leq 10, t_h=20$ )。  $90^{\circ}\text{C}$  到達後の保持時間は  $20\text{ min}$  ( $t_h=20$ ) とした。加えて、加熱保持時間が試料の蓄熱量に及ぼす影響を評価するため、測定開始・終了時の温度を  $30^{\circ}\text{C}$ 、加熱温度  $T_h$  を  $90^{\circ}\text{C}$ 、昇温・降温速度  $r_h, r_c$  を  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  に固定し、  $90^{\circ}\text{C}$  到達後の保持時間を  $20\text{ min}$  に設定した条件 ( $t_h=20$ ) と、  $1440\text{ min}$  ( $24\text{ h}$ ) に設定した条件 ( $t_h=1440$ ) とで潜熱蓄熱量を比較した。上記の測定は、いずれも 3 回以上実施した。対照実験として、添加剤を加えていないアンモニウムミョウバン単体についても DSC 測定を実施した。

### 2-2-3. 粉末 X 線回折測定

無水硫酸ナトリウム 2 wt%, D-マンニトール 8 wt% をアンモニウムミョウバンに添加した潜熱蓄熱材 ( $X_S=2, X_M=8$ ) について、蓄熱・放熱後の結晶構造を明らかにするため、粉末 X 線回折測定を実施した。測定試料の調整手順を Fig. 2-6 に示す。まず、 $200\text{ mm} \times 150\text{ mm}$  のアルミラミネート袋に前記蓄熱材を約  $100\text{ g}$  充填した後、真空脱気シーラで袋内部を真空引きしながら開口部を融着した。蓄熱材を封入したアルミラミネート袋を  $95^{\circ}\text{C}$  の温水中に浸漬して内部の蓄熱材を融解させた後、袋を常温の水道水に浸して内部の蓄熱材を冷却し凝固させた。その後、凝固した蓄熱材を内部から取り出し、乳鉢と乳棒を用いて粉末状にして X 線回折測定用の試料とした。粉末 X 線回折測定には、BRUKER 社製の D8 ADVANCE を用いた。測定には  $2\theta/\theta$  法を用いた。対陰極には銅管球を用い、 $\text{CuK}\alpha$  の特性 X 線 (波長  $1.54056\text{ \AA}$ ) を回折に用いた。

### 2-2-4. 160 L 蓄熱槽における蓄放熱試験

Turnbull は、物質の均一核生成において、過冷却度が液体中の原子数の影響を受けることを報告している<sup>7)</sup>。また、Hirano らは、無機塩水和物系 PCM の 1 種であるリン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) について、過冷却度が試料重量の増加に伴い減少することを実験的に示すとともに、過冷却度の実験値が、均一核生成が生じたという過程に基づく理論計

算値よりも小さいため、不均一核生成が支配的であったことを報告している<sup>8)</sup>。本研究で調整した新規潜熱蓄熱材に関しても、放熱開始温度が容器充填量に依存する可能性がある。従って、本研究の蓄熱材について、蓄えた潜熱を 80°C から 90°C の温度帯で放出可能か否かを検証するためには、試料重量を DSC 測定オーダー (10 mg) から、実運用における容器充填量のオーダー (少なくとも 100 g) に増やした上で蓄放熱量を実測する必要がある。そこで、本研究では、実運用における想定容器充填量 (100 g) での蓄放熱量を実測するため、新規潜熱蓄熱材と温水を充填した蓄熱槽を試作した。

まず、蓄熱槽に充填する蓄熱材を次の手順で調整した。DSC 測定と同様に、アンモニウムミョウバンの粉末に、無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールの粉末を添加し、潜熱蓄熱材を調整した。無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールの重量濃度は、それぞれ 2wt%, 8wt% とした ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ )。潜熱蓄熱材の構成成分はいずれも水溶性であるため、蓄熱材を蓄熱槽に充填する際、槽内温水の直接接触を防ぐ必要がある。そこで、潜熱蓄熱材をアルミラミネート袋に小分け充填し、蓄熱材を封入したアルミラミネート袋を蓄熱槽内に充填した。アルミラミネート袋の寸法は 200 mm × 150 mm であり、前述の通り、袋 1 枚あたりの潜熱蓄熱材の充填量は 100 g とした。潜熱蓄熱材は粉末状態で袋に充填し、その後、チャンバー式真空脱気シーラ (富士インパルス株式会社製 FCB-200) を用いて袋内部を真空引きしながら袋開口部を熱融着した (Fig. 2-7)。熱融着条件は、袋開口部の加熱温度 150°C、加熱時間 2.0 秒、真空度 95 kPa、冷却温度 60°C である。前述の通り、潜熱蓄熱材は、粉末状態の各構成成分を電子天秤で必要量秤取し (アンモニウムミョウバン 90 g, 無水硫酸ナトリウム 2 g, D-マンニトール 8 g)、乳鉢で混合することにより調整した。電子天秤による重量測定の標準不確かさは、 $\pm 2.887$  mg と見積もられる。

次に、試作した蓄熱槽の構成を Fig. 2-8, 2-9, 2-10 に示す。蓄熱槽内に充填したアルミラミネート袋は 80 枚であり、槽内に設けられたステンレス鋼製の棚 (全 16 段) の各段に 5 枚ずつ置いた。蓄熱槽は 400 mm × 400 mm × 1400 mm の直方体形状であり、蓄熱材充填後、水位が 1000 mm になるまで水を供給した。室温において、水、袋封入された蓄熱材、および、ステンレス鋼製の棚の容積の合計値は 160 L である。更に、蓄放熱試験中の水の蒸発を防止するため、槽内の水面に 1.5 L の流動パラフィンを注いだ。なお、流動パラフィンによる水の蒸発防止効果は別途確認済みであり、160 L の水と 1.5 L の流動パラフィンのみ槽内に充填した条件下、槽内平均水温が 90°C の状態で 40 時間保持しても水位変動がないという結果を得ている (Table 2-3)。

蓄放熱試験の条件を Table 2-4 に示す。試験は、槽内の水を温度調整装置との間でポンプ循環させることにより実施した。まず、加熱過程にて、水の流路上に設けた加熱ヒータにより、槽内水温を 80°C から 90°C に昇温した。その後の保持過程にて、槽内水温を 1 日以上 90°C で保持した。水温 90°C の設定は、排熱回収時のガスエンジン排熱温度を想定している。続いて、冷却過程では、槽内水温を 90°C から 80°C まで低下させ同様に保持した。水温 80°C の設定は、吸収式冷温水機の駆動とガスエンジンの効率低下防止を考慮したもので

ある。槽内水温を測定するため、槽内の中央と四隅に熱電対を設置した。各位置において、4つの熱電対を蓄熱槽底部から20 cm, 40 cm, 60 cm, 80 cmの位置に設置した。蓄熱槽通過時の循環水の温度変化を測定するため、循環水の蓄熱槽入口・出口にも熱電対を設置した。更に、蓄熱槽外表面にも熱電対を貼り付け、試験中の蓄熱槽外表面温度も測定した。熱電対設置位置の詳細は、Fig. 2-9に記載の通りである。測定に使用した熱電対は全てT型熱電対であり、JIS C 1602:2015に定める許容差は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ である。また、循環水の流量は電磁流量計を用いて測定した。電磁流量計の測定誤差は最大 $\pm 0.2\%$ と見積もられる。

続いて、蓄熱槽に充填した蓄熱材の蓄放熱量の計算方法を示す。加熱・冷却運転開始からの経過時間を $t$  (s)とし、式(2-1)の通り、時間 $t$ における潜熱蓄熱材の蓄放熱量 $H_{PCM}$  ( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )を計算した。まず、式(2-1)の第1項にて、蓄熱槽内の水、袋封入された蓄熱材、および、ステンレス鋼製の棚が蓄放熱した潜熱・顕熱の合計値を算出した。ここで、 $c_{pw}$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )は水の比熱、 $\rho_w$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )は水の密度、 $Q_w$  ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )は水の流量、 $\Delta T_{i/o}$  (K)は循環水の蓄熱槽入口・出口温度差である。

次に、式(2-1)の第2項にて、蓄熱槽からの放熱ロスを算出した。ここで、 $h$  ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )は槽内の水と蓄熱槽外表面の間の熱伝達係数、 $A$  ( $\text{m}^2$ )は蓄熱槽外表面積、 $\Delta T_{w/s}$  (K)は蓄熱槽内平均水温と蓄熱外表面温度の差である。第2項の符号は、加熱過程ではマイナス、冷却過程ではプラスである。 $h$ と $A$ の積は、 $90^{\circ}\text{C}$ での保持過程における $c_{pw}$ 、 $\rho_w$ 、 $Q_w$ 、 $\Delta T_{i/o}$ の積から単位時間あたりの放熱ロス量を求め、これを保持過程における $\Delta T_{w/s}$ で除して算出した。また、前述の通り、試験中は水面に流動パラフィンをつかべて水の蒸発を防止していたため、放熱ロスに対する水の蒸発の影響は無視した。

続いて、式(2-1)の第3項にて、蓄熱槽内の水とステンレス鋼製の棚による顕熱蓄放熱量を算出した。ここで、 $M_w$  (kg)は蓄熱槽内の水の総重量、 $c_s$  ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )はステンレス鋼の比熱、 $M_s$  (kg)はステンレス鋼製の棚の重量、 $\Delta T_{o/i}$  (K)は加熱過程および冷却過程における槽内平均水温の変化量である。蓄熱槽内の水の蒸発防止に活用した流動パラフィン、および、蓄熱槽を封入しているアルミラミネート袋の重量は、蓄熱槽内の水、蓄熱材、棚の合計重量の1%未満であることから、簡略化のため、両者の顕熱蓄熱・放熱量については、式(2-1)の計算から除外した。また、蓄熱槽内の棚の温度については、槽内平均水温に等しいと仮定した。

最後に、式(2-1)の第1項で計算した蓄熱槽内の総蓄放熱量から、第2項で計算した放熱ロスの影響を除外し、第3項で計算した水と棚の顕熱蓄放熱量を差し引くことで、潜熱蓄熱材による蓄放熱量を算出した。前記の蓄放熱量の計算値は、式(2-1)の大括弧部分の計算結果に相当し、単位はkJである。更に、単位体積あたりの蓄熱材の蓄放熱量(単位は $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )を算出するため、前記の計算結果(式(2-1)の大括弧)に対して、潜熱蓄熱材の密度 $\rho_{PCM}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )を乗じ、蓄熱槽に充填された潜熱蓄熱材の総重量 $M_{PCM}$  (kg)で除した後、単位を $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ から $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ に変換するため $10^3$ で除した。 $M_{PCM}$ は、蓄熱槽内のアルミラミネート袋に封入された蓄熱材の重量の合計値である。本研究では、アルミラミネート袋1つあたり100gの蓄熱材を封入しており、蓄熱槽には蓄熱材を封入したアルミラミネート袋を80枚充填してい

るため、 $M_{PCM}=8$  である。また、 $\rho_{PCM}$  は式(2-2)より算出した。ここで、 $M_{Alum}$  (kg)、 $\rho_{Alum}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $M_{Sulfate}$  (kg)、 $\rho_{Sulfate}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $M_{Mannitol}$  (kg)、および、 $\rho_{Mannitol}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )は、それぞれ、潜熱蓄熱材を構成するアンモニウムミョウバン、無水硫酸ナトリウム、および、D-マンニトールの蓄熱槽内充填量と密度である。この計算は、潜熱蓄熱材の各構成成分の結晶構造が、蓄熱材調整前後で変化しない、すなわち、潜熱蓄熱材の固体状態は、各構成成分の結晶が混ざり合った状態であるという仮定に基づいている。式(2-2)の括弧内は、蓄熱槽に充填されたアンモニウムミョウバン、無水硫酸ナトリウム、および、D-マンニトールの体積の合計値(単位  $\text{m}^3$ )であり、前述の仮定に基づき、これを蓄熱槽に充填された蓄熱材の体積としている。 $M_{PCM}$  を前記体積で除することで、前記仮定に基づく潜熱蓄熱材の密度  $\rho_{PCM}$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )となる。

$$H_{PCM} = \frac{\rho_{PCM}}{M_{PCM} \times 10^3} \left[ \left| \int_0^t c_{pw} \rho_w Q_w \Delta T_{i/o} dt \right| \mp \int_0^t h A \Delta T_{w/s} dt - (c_{pw} M_w + c_s M_s) |\Delta T_{o/i}| \right] \quad (2-1)$$

$$\rho_{PCM} = M_{PCM} \left( \frac{M_{Alum}}{\rho_{Alum}} + \frac{M_{Sulfate}}{\rho_{Sulfate}} + \frac{M_{Mannitol}}{\rho_{Mannitol}} \right)^{-1} \quad (2-2)$$

## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. DSC による潜熱蓄熱材の蓄放熱量測定結果

本研究で調整した新規潜熱蓄熱材、および、アンモニウムミョウバン単体の DSC 測定結果は次の通りである。

#### 2-3-1-1. 98°C 加熱条件下での DSC 測定結果

まず、昇降温速度  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、加熱温度  $98^\circ\text{C}$ 、保持時間  $20 \text{ min}$  ( $T_h=98, r_h=r_c=2, t_h=20$ ) の条件では、全ての試料が融解し潜熱を蓄熱した。Fig.2-11 に、無水硫酸ナトリウムの添加量が異なる各試料 ( $0 \leq X_S \leq 10, X_M=8$ ) の融解潜熱、吸熱ピーク温度および放熱ピーク温度を示す。このうち、融解潜熱は DSC 測定の平均値である。一方、吸熱ピーク温度と放熱ピーク温度は、各測定で観測されたピーク温度の全てをプロットしている。後述の通り、1回の測定で複数の吸熱ピークトップが観測されたため、最も大きかった吸熱ピークの温度を塗りつぶしで記載し、その他の吸熱ピーク温度を白抜きで記載している。また、Fig. 2-12 には、例として、無水硫酸ナトリウム 2 wt%、D-マンニトール 8 wt% を添加した条件 ( $X_S=2, X_M=8$ ) での試料の DSC 測定結果を示している。Fig. 2-12 の通り、アンモニウムミョウバン単体の融解に伴う単一の吸熱ピークが約  $96^\circ\text{C}$  で観測されたのに対し、無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールを添加した蓄熱材では、融解に伴う吸熱ピークが低温側にシフトするとともに幅が広くなり、 $87.0^\circ\text{C}$  から  $92.0^\circ\text{C}$  の温度帯で 2 つまたは 3 つの吸熱ピークが観測された。Fig. 2-11 の通り、D-マンニトールのみを添加した条件 ( $X_S=0, X_M=8$ ) でも、吸熱ピークの低温側へのシフトと 2 つの吸熱ピークが観測された。また、無水硫酸ナトリウムの

添加量が 5 wt%以上 ( $X_S \geq 5$ ) になると、最も大きな吸熱ピークの温度は 86°C 付近で安定するようになった。これらの結果は、無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールの双方が、アンモニウムミョウバンの融点の低温化に寄与していることを示している。

一方、無水硫酸ナトリウムの添加量  $X_S$  の値に関わらず、試料は約  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  の融解潜熱を示した (Fig. 2-11)。前記の体積あたりの融解潜熱量は、パラフィンの約 2 倍に相当する<sup>9)</sup>。各試料におけるアンモニウムミョウバン水和物の体積分率 (0.848 から 0.914)、および、アンモニウムミョウバン単体の融解潜熱量の平均値 ( $4.35 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) から、試料中のアンモニウムミョウバンのみが潜熱蓄熱に寄与していると仮定した場合の各試料の融解潜熱予測値は、 $3.70 \times 10^2$ – $4.00 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  となる。前記融解潜熱量の予測値は、Fig. 2-11 上に破線で示している。前述の通り、添加剤を加えた各試料の融解潜熱量は約  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  であり予測値を 20–50  $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  程度上回っている。融解潜熱の実測値と予測値の差は、試料中の D-マンニトールも潜熱蓄熱に寄与していることが原因と考えられる。D-マンニトールの融解潜熱 ( $3.268 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) と密度 ( $1.52 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>10)</sup>、および、本研究の試料における体積分率 (0.086) から、試料に含有される D-マンニトールの潜熱蓄熱への寄与分の予測値は 43  $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  となる。この値は、前述のアンモニウムミョウバン単体が融解潜熱に寄与すると仮定した場合の融解潜熱量予測値と実測値の差 (20–50  $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ) と同程度の値である (Fig. 2-13)。

一方、加熱保持後の冷却過程では、全ての試料について過冷却現象が発生し、50°C 以上の温度帯での放熱ピークは認められなかった。

### 2-3-1-2. 90°C 加熱条件下での DSC 測定結果

次に、昇降温速度  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、加熱温度 90°C、保持時間 20 min ( $T_h = 90, r_h = r_c = 2, t_h = 20$ ) の条件における DSC 測定結果を Fig. 2-14 と Fig. 2-15 に示す。まず、Fig. 2-15 には、アンモニウムミョウバン単体の DSC 測定結果と、アンモニウムミョウバンに無水硫酸ナトリウム 2 wt%、D-マンニトール 8 wt% を添加した試料 ( $X_S = 2, X_M = 8$ ) の DSC 測定結果を記載している。Fig. 2-15 に記載の通り、アンモニウムミョウバン単体が融解せず潜熱を一切蓄熱しなかったのに対し、添加剤を加えた試料は昇温過程で潜熱を蓄熱した。これらの結果は、アンモニウムミョウバン単体では、ガスエンジン排温水 (約 90°C) からの潜熱蓄熱が不可能であるのに対し、アンモニウムミョウバンに添加剤を加えた本研究の蓄熱材では、当該排温水との熱交換で潜熱蓄熱できることを示している。Fig. 2-14 には、無水硫酸ナトリウムの添加量が異なる各試料 ( $0 \leq X_S \leq 10, X_M = 8$ ) の潜熱蓄熱量、および、放熱ピーク温度を記載している。無水硫酸ナトリウムの添加量  $X_S$  の増加に伴い試料の潜熱蓄熱量は増加したが、5 wt% 以上 ( $X_S \geq 5$ ) では飽和し約  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  で横ばいとなった。98°C まで加熱した条件 ( $T_h = 98$ ) にて各試料が約  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  の融解潜熱を示したことから、90°C まで加熱した条件 ( $T_h = 90$ ) では、無水硫酸ナトリウムの添加量が 5 wt% 以上 ( $X_S \geq 5$ ) の条件にて、試料が完全に融解しているものと考えられる。



一方、90°C 加熱保持後の冷却過程 ( $T_h=90$ ) では、98°C 加熱保持後の冷却過程 ( $T_h=98$ ) と異なり、無水硫酸ナトリウムの添加量が 3wt%以下 ( $X_S \leq 3$ ) の条件にて、50°C 以上の温度帯で放熱ピークが観測された。上述の通り、無水硫酸ナトリウムの添加量が 3wt%以下 ( $X_S \leq 3$ ) の試料は、90°C への加熱過程において完全に融解していない。従って、部分的に残存している固体状態の試料が、冷却過程において種結晶として機能した結果、過冷却現象が抑制されているものと考えられる (Fig. 2-16)。

ここまでの結果から、ガスエンジン排熱温度に相当する 90°C からの冷却過程 ( $T_h = 90$ ) において、80°C 以上の温度帯に放熱ピークが観測された、無水硫酸ナトリウム添加量 2 wt% の試料 ( $X_S=2, X_M=8$ ) に着目した。

### 2-3-1-3. 加熱温度に対する潜熱蓄熱量的変化

まず、無水硫酸ナトリウムの添加量 2 wt%の試料 ( $X_S=2, X_M=8$ ) について、加熱温度を 85–98°C ( $85 \leq T_h \leq 98$ ) の範囲で変化させた際の DSC 測定結果を Fig. 2-17 に示す。昇降温速度は  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、各加熱温度での保持時間は 20 min である ( $r_h = r_c = 2, t_h = 20$ )。まず、加熱温度 93°C 以上 ( $T_h \geq 93$ ) では、試料は完全融解し、昇温過程での潜熱蓄熱量は  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  で横ばいとなった。また、冷却過程において 50°C 以上の温度帯で放熱ピークが観測されなかった。一方、加熱温度 91°C 以下 ( $T_h \leq 91$ ) では、試料は完全には融解せず、最も大きい放熱ピークが 50°C 以上の温度帯で観測された。この傾向は、加熱温度 90°C ( $T_h=90$ ) の条件下、無水硫酸ナトリウムを変化させて実施した DSC 測定の結果 (Fig. 2-14) と同じ結果であり、昇温過程で融解せずに残存した試料の固体成分が、冷却過程に種結晶として機能していることを示唆している。更に、Fig. 2-14 と Fig. 2-17 に記載の通り、 $T_h = 90, X_S = 4, X_M = 8$  および  $T_h = 92, X_S = 2, X_M = 8$  の条件 (いずれも  $r_h = r_c = 2, t_h = 20$ ) では、潜熱蓄熱量が約  $4.00 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  で試料の一部が未融解であるにも関わらず、50°C 以上の温度帯で放熱ピークが観測されなかった。この結果から、冷却過程において試料の過冷却現象を防止するためには、昇温過程において、ある一定量の大きさまたは数の固体粒子が未融解で残存している必要があるものと考えられる。

### 2-3-1-4. 昇降温速度に対する蓄放熱挙動の変化

次に、試料 ( $X_S=2, X_M=8$ ) について、加熱温度を 90°C、保持時間を 20 min に固定し、昇降温速度を  $0.1\text{--}10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  で変化させた際 ( $T_h = 90, 0.1 \leq r_h = r_c \leq 10, t_h = 20$ ) の DSC 測定結果を Fig. 2-18–2-25 に示す。Fig. 2-18 に記載のエラーバーは、潜熱蓄熱量測定値の標準偏差である。

まず、試料の潜熱蓄熱量について、Fig. 2-18 の通り、昇温速度が  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  以下の条件 ( $r_h \leq 2$ ) では  $3.00 \times 10^2\text{--}3.50 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  で概ね同程度の値を示したのに対し、昇温速度が  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  を上回る条件 ( $r_h > 2$ ) では  $3.00 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  を下回り、昇温速度が速いほど潜熱蓄熱量が小さくなる傾向が見られた。昇温速度が速いほど、DSC 測定装置の加熱源から試料への伝熱

遅れの影響が大きくなり、実際の試料温度が周辺温度よりも低くなることが原因であると考えられる。前述の通り、試料が完全に融解した時の潜熱蓄熱量（融解潜熱）は約  $4.20 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  であるため、いずれの昇温速度条件でも試料は未融解の状態である。

また、Fig. 2-15, 2-20–2-25 に示す通り、昇温速度が  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  以上の条件 ( $r_h \geq 5$ ) では吸熱ピークが見かけ上 1 つであるが、昇温速度が  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  以下の条件では 2 つの吸熱ピークが観測されており、少なくとも 2 段階の融解が起こっていることが判明した。2 つの吸熱ピークのうち、高温側の吸熱ピーク温度は昇温速度に依らず約  $90^\circ\text{C}$  となっている。高温側の吸熱ピークは、試料が完全に融解する前に測定が温度保持過程に移行し、試料への熱供給が行われなくなった結果、見かけ上生じたものである。今回、昇温速度は変化させたが保持温度は  $90^\circ\text{C}$  で固定しているため、いずれの昇温速度条件でも高温側の吸熱ピーク温度は約  $90^\circ\text{C}$  となっている。一方、低温側の吸熱ピーク温度は、昇温速度  $0.1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  では約  $84^\circ\text{C}$  であったが、昇温速度が速くなるほど  $90^\circ\text{C}$  に近づく傾向が見られた。これは、昇温速度が速くなるほど、伝熱遅れにより試料温度が周辺温度よりも低くなり、吸熱ピークの検出温度が本来よりも高温側にずれることが原因であると考えられる。

次に、降温過程では、全測定において、試料の放熱ピークが  $50^\circ\text{C}$  以上の温度帯で観測された。このことから、Fig. 2-16 に示した試料中の未融解の固体粒子による過冷却抑制効果は、降温速度に依らず発現することが明らかになった。また、降温速度が速いほど放熱ピーク温度が低下する傾向が見られたが、これも DSC 測定装置の加熱源から試料への伝熱遅れに起因するものであり、降温速度が速いほど実際の試料温度が周辺温度よりも高くなることが原因であると考えられる。

### 2-3-1-5. 加熱保持時間に対する蓄放熱挙動の変化

続いて、試料 ( $X_S = 2, X_M = 8$ ) について、加熱温度を  $90^\circ\text{C}$ 、昇降温速度を  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、保持時間を 1440 min (24 h) に設定した条件 ( $T_h = 90, r_h = r_c = 2, t_h = 1440$ ) での DSC 測定結果を Table 2-4 と Fig. 2-26 に示す。比較のため、Table 2-4 には保持時間 20 min ( $t_h = 20$ ) の条件における潜熱蓄熱量も記載している。Table 2-4 の通り、保持時間 20 min での試料の潜熱蓄熱量と、保持時間 1440 min での試料の潜熱蓄熱量はそれぞれ  $(3.23 \pm 0.06) \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $(3.19 \pm 0.08) \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  であり、両者に有意な差はみられなかった。以上より、今回実施した DSC 測定では、加熱保持中に試料への熱供給が行われず、加熱保持時間の長短では潜熱蓄熱量が変化しないこと明らかになった。

### 2-3-1-6. ガスエンジン排熱回収に向けた蓄熱材組成の決定

ガスエンジン排熱から潜熱蓄熱し、蓄えた潜熱を給湯・暖房熱源の他、吸収式冷温水機への熱供給により冷房熱源としても活用するためには、潜熱蓄熱材が  $80^\circ\text{C}$  と  $90^\circ\text{C}$  の間で蓄放熱することが要求される。DSC 測定結果より、無水硫酸ナトリウム 2 wt%, D-マンニトール 8 wt% を添加した試料 ( $X_S = 2, X_M = 8$ ) は、種々の昇降温条件下において、 $80^\circ\text{C}$  と  $90^\circ\text{C}$

の間で潜熱蓄熱・放熱ピークが観測されたことから、当該組成の蓄熱材がガスエンジン排熱回収に有望であると判断し、次節以降の評価対象とした。

### 2-3-2. 粉末 X 線回折測定結果

無水硫酸ナトリウム 2 wt%，D-マンニトール 8 wt%を添加した試料 ( $X_S=2, X_M=8$ ) の粉末 X 線回折測定結果を Fig. 2-27 に示す。試料は事前に加熱融解・冷却凝固の処理を施したものである (Fig. 2-6)。Fig. 2-27 の通り、凝固後の試料の X 線回折パターンにおいて、アンモニウムミョウバン (12 水和物) 由来の回折パターンと D-マンニトール由来の回折パターンが観測された。D-マンニトールについては、異なる 2 つの結晶構造 ( $\alpha$  相と  $\beta$  相) に由来する回折パターンが観測された。これらの結果から、蓄熱・放熱 (融解・凝固) 後も、蓄熱材の構成成分の結晶構造が互いに独立に存在することが明らかになった。なお、無水硫酸ナトリウムの X 線回折パターンが観測されなかったのは、添加量が 2 wt% と少なく、ベースラインのノイズと同等以下の強度であったためと考えられる。

### 2-3-3. 160 L 蓄熱槽における潜熱蓄熱材の蓄放熱量測定結果

前記試料 ( $X_S=2, X_M=8$ ) を封入したアルミラミネート袋を 160 L 蓄熱槽に充填し、蓄放熱量を測定した結果を Fig. 2-28 と Fig. 2-29 に示す。式(2-1)に基づき、80–90°C の温度範囲における試料の蓄放熱量を求めた結果、いずれも  $4.00 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  を上回り、蓄放熱操作の開始から 40000 秒経過したところで約  $4.50 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  に到達した。試料の蓄放熱量は、同じ温度範囲における温水の顕熱蓄熱量 ( $42 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ) の約 10 倍に相当する。式(2-1)により求めた試料の蓄放熱量には試料の顕熱蓄熱分も含まれる。試料の主成分であるアンモニウムミョウバンの比熱の文献値が  $1.706 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (82.3°C, 固体状態) であることから<sup>11)</sup>、試料中のアンモニウムミョウバン (体積分率 0.901, 密度  $1.64 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) が 80–90°C の温度帯で蓄放熱する顕熱量は  $25.2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  程度であり、試料の潜熱蓄放熱量は  $4.25 \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  前後であると見積もられる。DSC 測定によって得られた試料の融解潜熱 ( $(4.24 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ) と同程度の値である (Fig. 2-12)。一方、DSC 測定では、加熱温度が 90°C の条件 ( $T_h=90$ ) において、試料の一部が融解せず、潜熱蓄放熱量が  $(3.23 \pm 0.06) \times 10^2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$  に留まった (Fig. 2-15)。加熱温度 90°C の条件において、DSC 測定と 160 L 蓄熱槽試験で試料の潜熱蓄熱量に差が生じた要因として、加熱保持中の試料への熱供給量の違いが挙げられる。2-3-1-6 にて述べた通り、DSC 測定では 90°C での加熱保持時間を 20 min から 1440 min に延長しても、試料の潜熱蓄熱量に有意な変化は見られず、加熱保持中は試料への熱供給が行われていないことが明らかになっている。一方、160 L 蓄熱槽試験では、90°C での加熱保持中にも、試料の蓄熱量が増減を繰り返しながら時間経過とともに増加する傾向が見られた (Fig. 2-28)。試料の蓄熱量が増減する周期と、槽内平均水温が上昇・下降する周期が一致していることから、試料の蓄熱量が繰り返し増減する原因は、電気ヒータの ON・OFF 制御によるものと考えられる。また、試料の蓄熱量が時間経過とともに増加した原因は、循環水の温度

を参照して電気ヒータを ON・OFF する温度制御の特性上、90°C での加熱保持中にも温水から試料への熱供給が行われたためだと考えられる。一方、冷却過程では、試料は昇温過程で蓄熱したのと同程度の量の熱を放出している。従って、試料は 80°C 以上の温度帯で潜熱を放熱しており、過冷却現象の発生が抑制されていると考えられる。過冷却現象の抑制要因としては、試料充填量を DSC 測定のスケール (10 mg) から実運用のスケール (100 g) に増やしたことで核生成の確率が上昇したことに加え、DSC 測定結果からの考察を踏まえ、昇温過程で試料の一部が未融解のまま残存し、これが降温過程で種結晶として機能したことが挙げられる。80–90°C の温度範囲で蓄放熱を実現した 160 L 蓄熱槽での試験結果より、本研究の蓄熱材を充填した温水蓄熱槽は、ガスエンジン排温水からの熱回収と吸収式冷温水機への熱供給の双方が可能であると考えられる。

#### 2-3-4. 潜熱蓄熱材の活用による既存貯湯槽のサイズ低減効果の試算

160 L 蓄熱槽試験により、本研究の潜熱蓄熱材が 80–90°C の温度帯で、体積あたり温水の約 10 倍の蓄放熱量を示すことが明らかになった。この結果から、本研究の蓄熱材と温水を充填した蓄熱槽は、温水のみを充填した既存の貯湯槽と比較して、同一の利用可能温度帯で同量の熱を蓄放熱する場合に、蓄熱槽サイズを大幅に低減できると期待される。そこで、DSC 測定と 160 L 蓄熱槽試験の結果に基づき、本研究の潜熱蓄熱材と温水を充填した蓄熱槽による従来貯湯槽のサイズ低減効果を試算した。Fig. 2-30 の通り、試算では、無水硫酸ナトリウム 2 wt%、D-マンニトール 8 wt% を添加した本研究の潜熱蓄熱材 ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) と温水を充填した蓄熱槽を想定した。160 L 蓄熱槽試験と同様に、潜熱蓄熱材はアルミラミネート袋に封入された状態で蓄熱槽に充填されている。利用可能温度帯を 80–90°C、当該温度帯での蓄熱材の蓄放熱量 (潜熱・顕熱合計値) を  $4.00 \times 10^2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  とし、温水と潜熱蓄熱材の体積比を 10:0 から 6:4 の範囲で変化させ、合計 1 MJ の熱を蓄放熱するのに必要な温水と潜熱蓄熱材の体積を求めた。簡略化のため、潜熱蓄熱材を封入しているアルミラミネート袋の体積は無視し、温水と潜熱蓄熱材の体積の合計値を蓄熱槽のサイズとした。合わせて、蓄熱槽の形状を立方体形状と仮定し、前記蓄熱槽サイズの試算結果に対応する蓄熱槽の表面積を求めた。

Fig. 2-31 に、蓄熱槽のサイズと表面積の試算結果を示す。例として、温水と潜熱蓄熱材の体積比が 6:4 の場合、80–90°C の温度範囲で 1 MJ 蓄熱するのに必要な温水と潜熱蓄熱材の体積は、それぞれ 3.24 L と 2.16 L であり、合計で 5.40 L となる。一方、温水と潜熱蓄熱材の体積比が 10:0 の場合、すなわち、温水のみで 1 MJ 蓄熱する場合、28.81 L の体積が必要である。従って、温水と潜熱蓄熱材の体積比が 6:4 の場合の蓄熱槽のサイズ (5.40 L) は、温水のみ充填した蓄熱槽のサイズ (28.81 L) よりも約 77% 小さいことになる。更に、温水と潜熱蓄熱材の体積比が 6:4 の場合の蓄熱槽の表面積は、蓄熱槽の形状が立方体であると仮定した場合に  $0.185 \text{ m}^2$  となり、温水のみ充填した蓄熱槽の表面積 ( $0.497 \text{ m}^2$ ) よりも約 63% 小さい。これらの結果は、温水と潜熱蓄熱材の併用により、既存貯湯槽の大きさと表面積を大幅

に削減することが可能であり、蓄熱槽の設置スペースと放熱ロスの低減に資することを示している。

#### 2-4. まとめ

ガスエンジン排熱の有効利用を目的に、アンモニウムミョウバンを主成分とする新規潜熱蓄熱材を調整した。DSC 測定により、無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールの添加によってアンモニウムミョウバンの融点が低下し、ガスエンジン排温水の温度帯である約 90°C での潜熱蓄熱が可能になることが判明した。また、加熱過程で未融解の蓄熱材が降温過程で種結晶として機能し過冷却現象を抑制することが示唆された。160 L 蓄熱槽試験より、80–90°C の温度範囲における蓄熱材の蓄放熱量は、温水の約 10 倍に相当することが判明した。以上の結果より、本研究の潜熱蓄熱材の活用により、ガスエンジン排温水からの熱回収と吸収式冷温水機への熱供給、および、既存貯湯槽の大幅なサイズダウンと放熱ロス低減を実現できると期待される。今後、蓄熱槽の更なる大型化を図るとともに、ガスエンジンおよび吸収式冷温水機との連動を想定した各種運転パターンでの蓄放熱性能評価に取り組んでいく。

## Nomenclature

$A$	heat transfer surface area ( $\text{m}^2$ )
$c_{pw}$	specific heat of water ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$c_s$	specific heat of stainless steel ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$h$	heat transfer coefficient between water in the tank and outer surface of the tank ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$H_{PCM}$	the amount of heat storage and release by the novel PCM ( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$M_{Alum}$	total weight of ammonia alum hydrate composing the PCM in the tank (kg)
$M_{Mannitol}$	total weight of D-mannitol composing the PCM in the tank (kg)
$M_{PCM}$	total weight of the PCM in the tank (kg)
$M_s$	total weight of stainless steel rack (kg)
$M_{Sulfate}$	total weight of anhydrous sodium hydrate composing the PCM in the tank (kg)
$M_w$	total weight of water (kg)
$Q_w$	flow rate of the circulated water ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )
$r_h$	heating rate time in the DSC measurements ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$r_c$	cooling rate time in the DSC measurements ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$t$	time (s)
$t_h$	holding time in the DSC measurements (min)
$T_h$	heating temperature in the DSC measurements ( $^{\circ}\text{C}$ )
$X_M$	Concentration of D-mannitol (wt%)
$X_S$	Concentration of anhydrous sodium sulphate (wt%)
$\Delta T_{i/o}$	temperature difference between the circulated water at inlet and outlet of the tank (K)
$\Delta T_{w/s}$	mean temperature difference between water in the tank and outer surface of the tank (K)
$\Delta T_{0/t}$	mean temperature change of water in the tank (K)
$\rho_{Alum}$	density of ammonia alum hydrate ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_{Mannitol}$	density of D-mannitol ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_{PCM}$	density of the PCM ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_{Sulfate}$	density of anhydrous sodium hydrate ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_w$	density of water ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Table 2-1 Physical properties of the components of the novel PCMs

Material	Density ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Latent heat of fusion ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
Ammonia alum hydrate ( $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>12)</sup>	$1.64\times 10^3$	94.5	$2.51\times 10^2$
Anhydrous sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) <sup>13)</sup>	$2.7\times 10^3$	884	
D-mannitol ( $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sup>10)</sup>	$1.52\times 10^3$	167.8	$3.268\times 10^2$

Table 2-2 Measurement conditions of DCS

Process	Temperature	Rate	N <sub>2</sub> flow
Heating	From 30°C	$r_h$ °C·min <sup>-1</sup> (0.1 ≤ $r_h$ ≤ 10)	50 ml·min <sup>-1</sup>
	to $T_h$ °C (85 ≤ $T_h$ ≤ 98)		
Holding	$T_h$ °C	-	50 ml·min <sup>-1</sup>
	for $t_h$ min ( $t_h$ = 20, 1440)		
Cooling	From $T_h$ °C to 30°C	$r_c$ °C·min <sup>-1</sup> (0.1 ≤ $r_c$ ≤ 10)	50 ml·min <sup>-1</sup>



Table 2-3 Comparison of the amount of latent heat storage ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ,  $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 2$ )

Holding time, $t_h$ (min)	Average amount of latent heat storage ( MJ·m <sup>-3</sup> )
20	$(3.23 \pm 0.06) \times 10^2$
1400	$(3.19 \pm 0.08) \times 10^2$

Table 2-4 Evaporation prevention effect by the liquid paraffin

Time	Average water temperature	Water level
0 hour	90.0°C	101.5 cm
40 hours	90.0°C	101.5 cm

Table 2-5 Conditions of heat storage and release experiments

Process	Temperature of circulated water	Flow rate of circulated water
Heating	From 80°C to 90°C	7.6 L·min <sup>-1</sup>
Holding	90°C for 37 hours	7.6 L·min <sup>-1</sup>
Cooling	From 90°C to 80°C	7.6 L·min <sup>-1</sup>

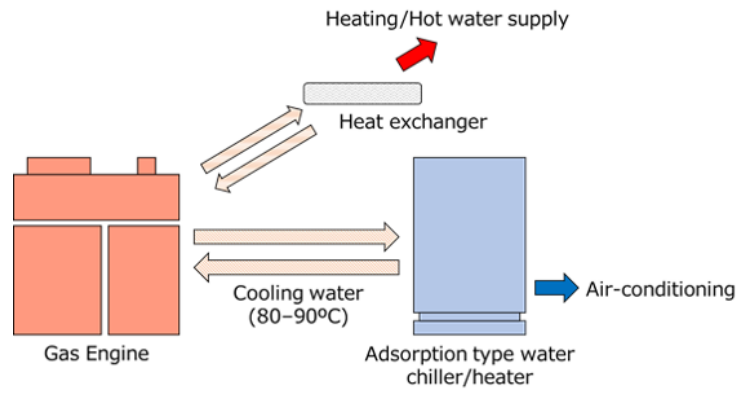


Fig. 2-1 CHP system with gas engine(s)

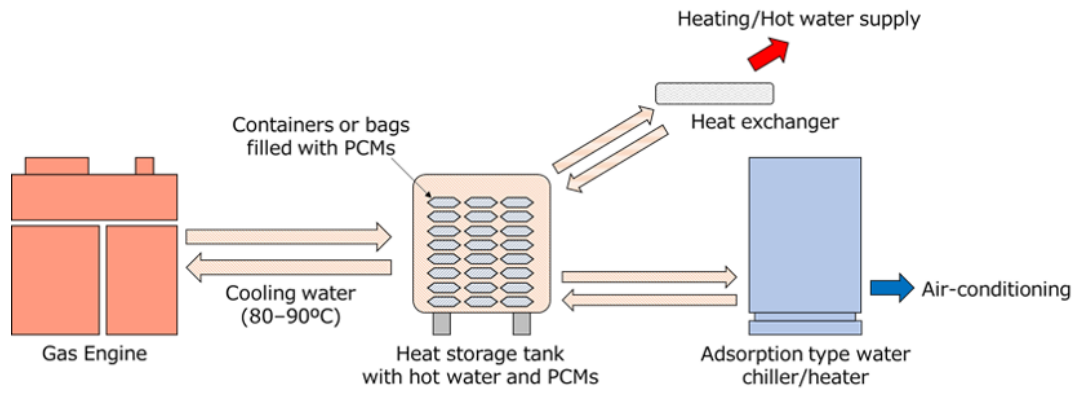


Fig. 2-2 Concept image of effective use of excess exhaust heat from gas engines with heat storage tank containing phase change materials

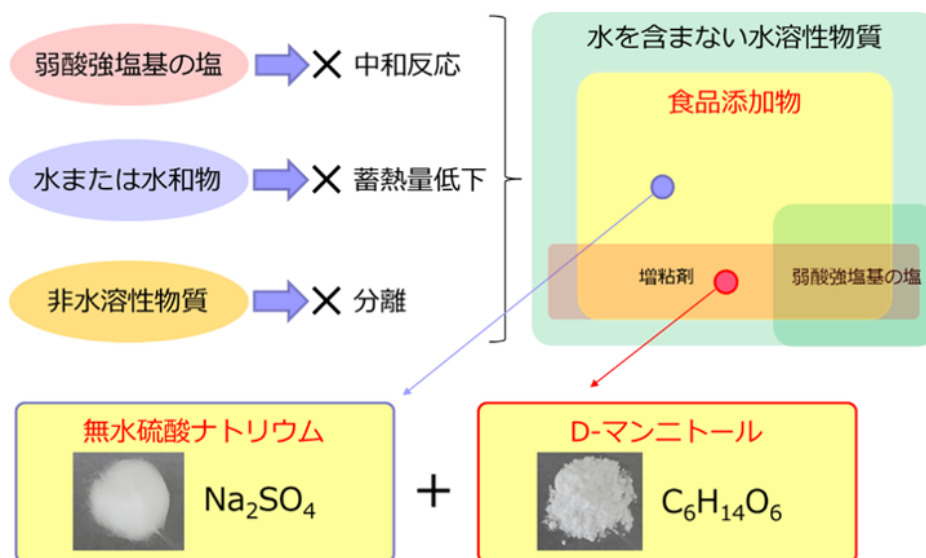


Fig. 2-3 Selection of additives for melting point adjustment of ammonia alum hydrates

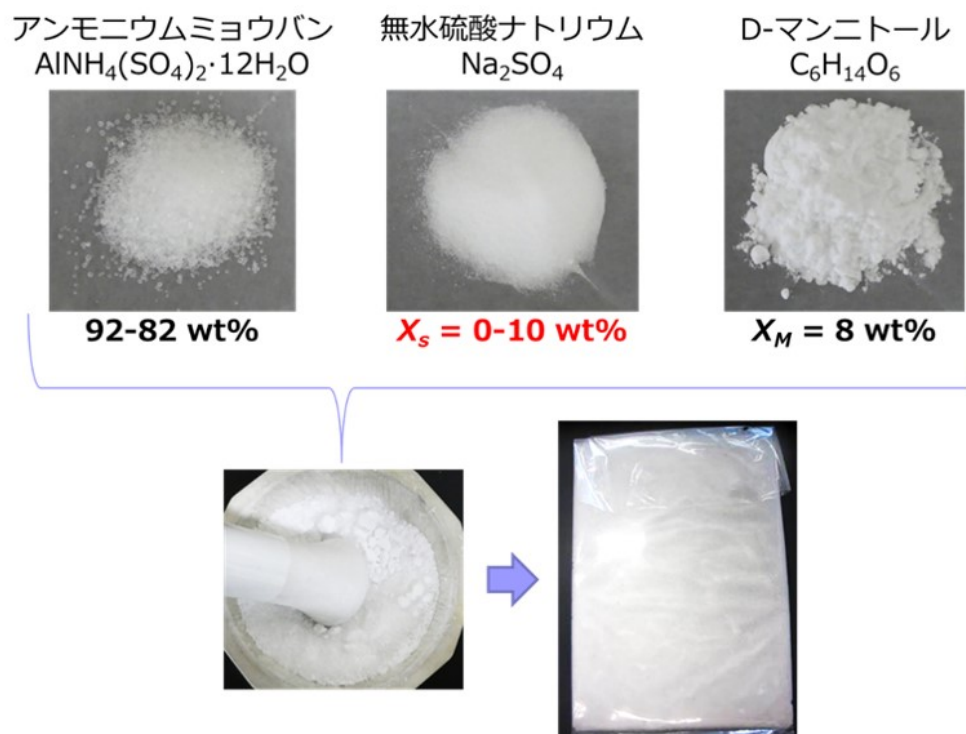


Fig. 2-4 Preparation of ammonia alum hydrate-based novel phase change materials

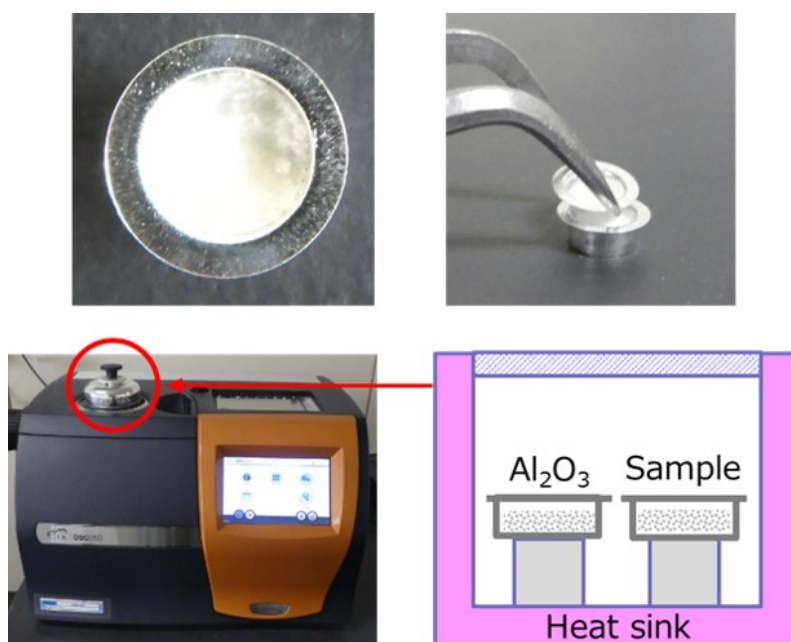


Fig. 2-5 Preparation of DSC measurement



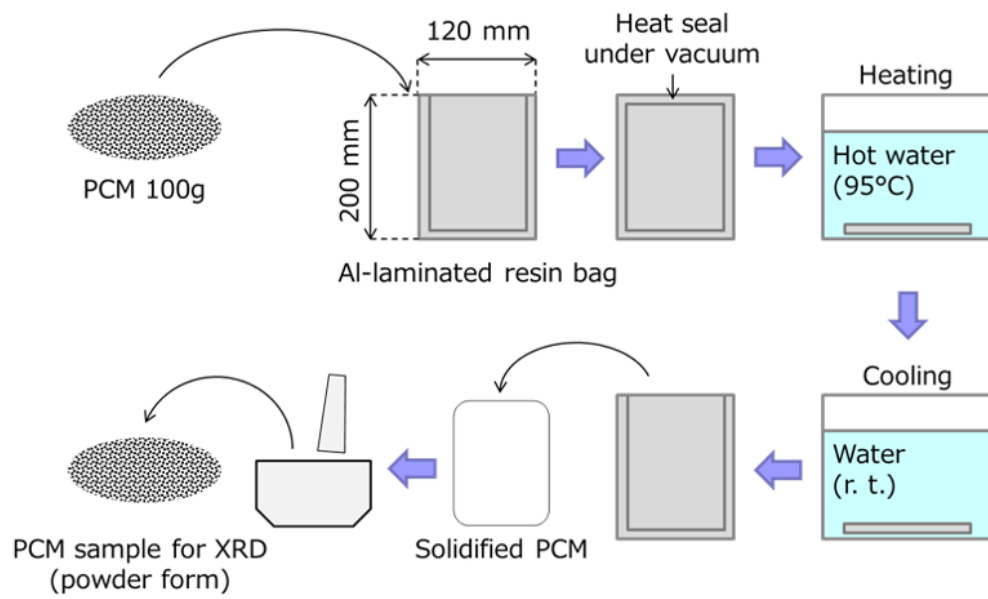


Fig. 2-6 Preparation of the PCM sample for XRD measurement

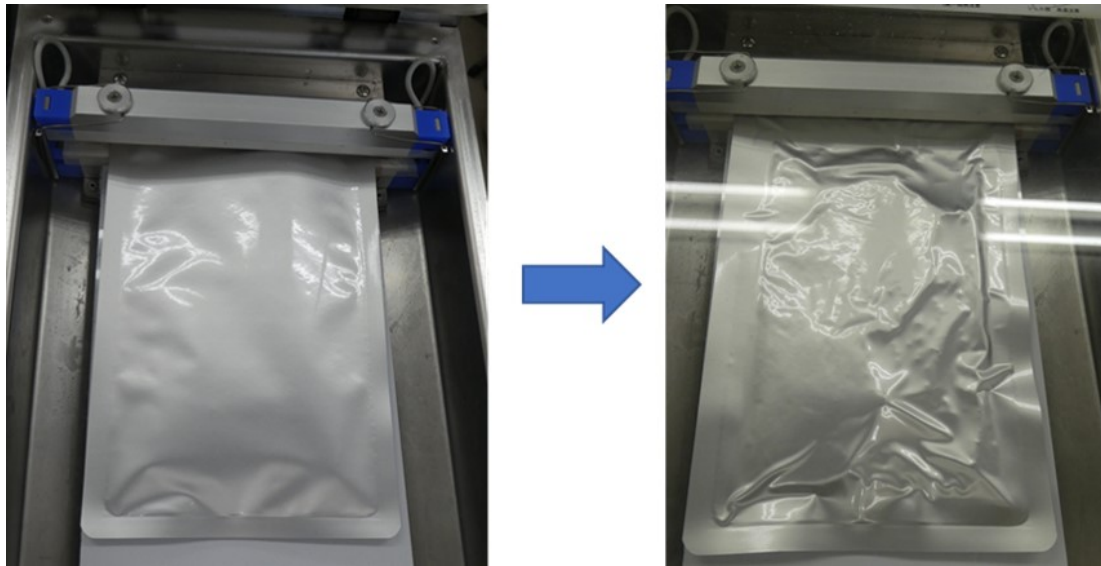


Fig. 2-7 Vacuum packing machine

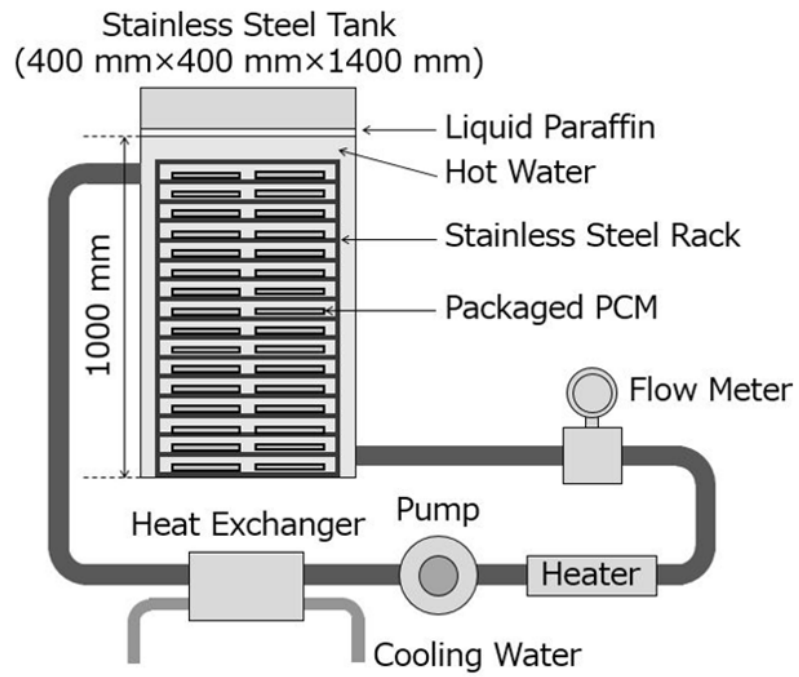


Fig. 2-8 Image diagram of 160 L heat storage tank

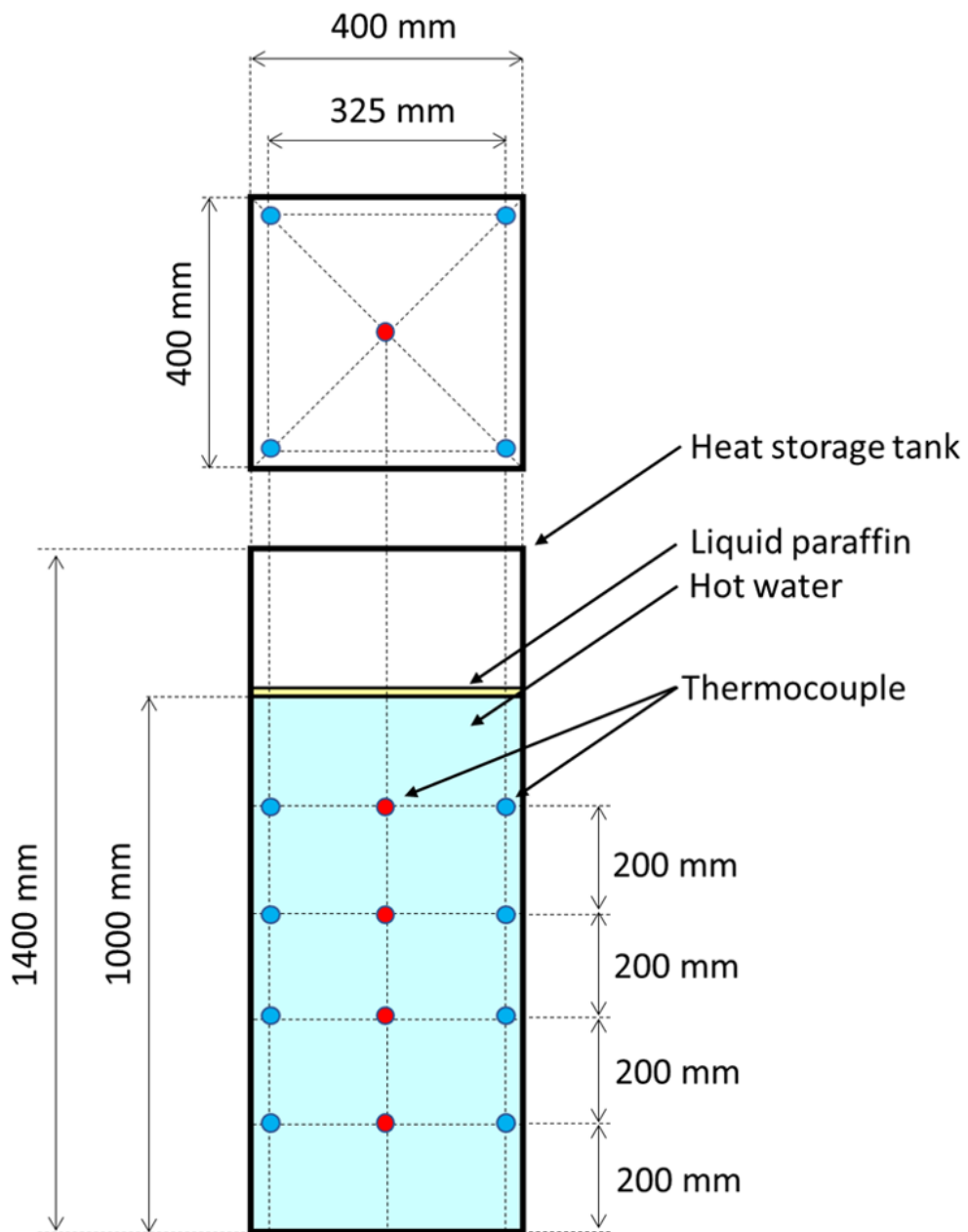


Fig. 2-9 Mounting position of the thermocouples in the 160 L heat storage tank



Packaged PCM



Stainless steel rack



160 L heat storage tank

Fig. 2-10 160 L heat storage tank

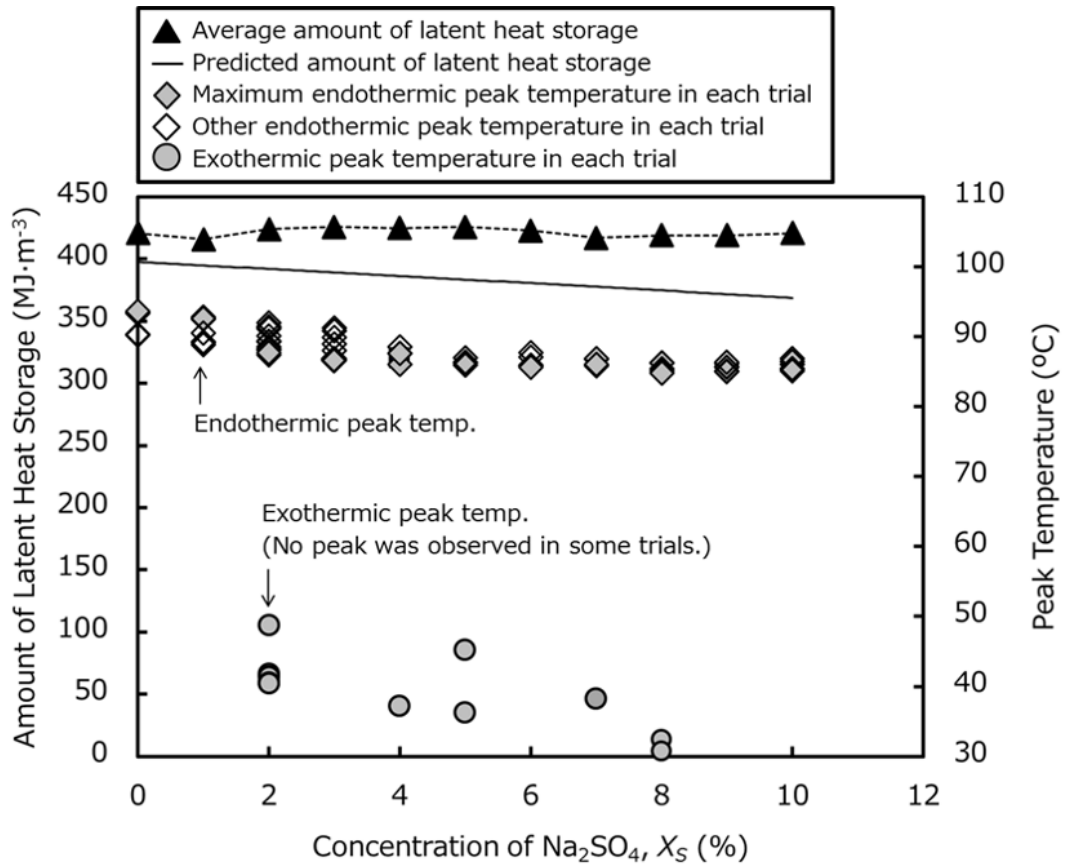


Fig. 2-11 DSC measurement results of the novel PCMs ( $0 \leq X_S \leq 10$ ,  $X_M = 8$ ) under the heating condition up to  $98^\circ\text{C}$  ( $T_h = 98$ ,  $r_h = r_c = 2$ ,  $t_h = 20$ )

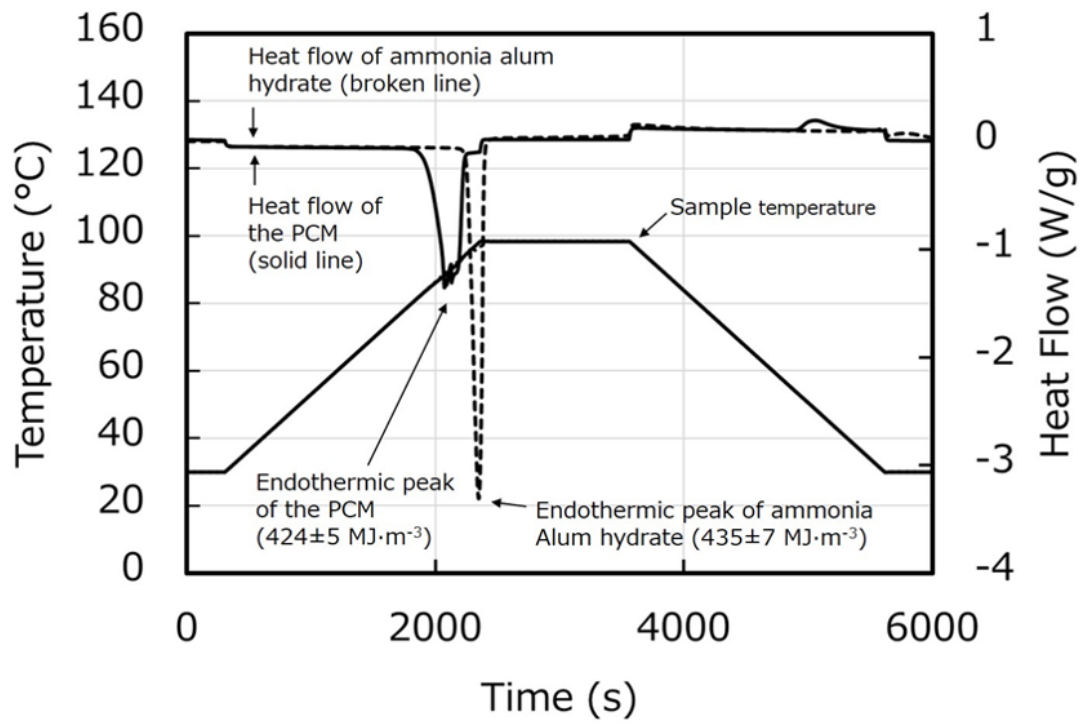


Fig. 2-12 DSC measurement results of the novel PCMs ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) under the heating condition up to  $98^\circ\text{C}$  ( $T_h = 98$ ,  $r_h = r_c = 2$ ,  $t_h = 20$ )

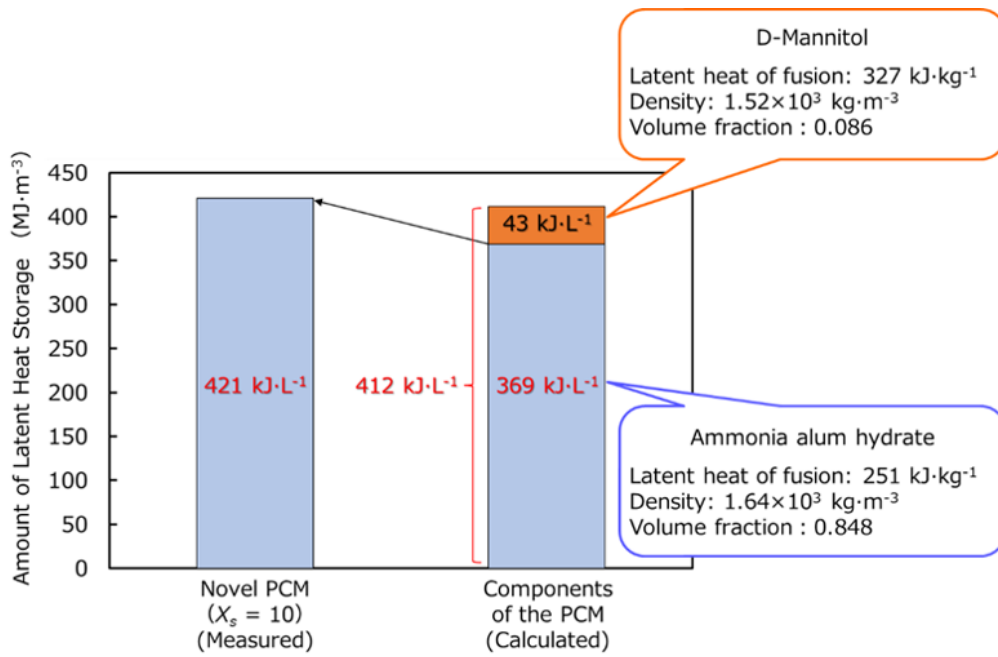


Fig. 2-13 Comparison of the amount of latent heat storage



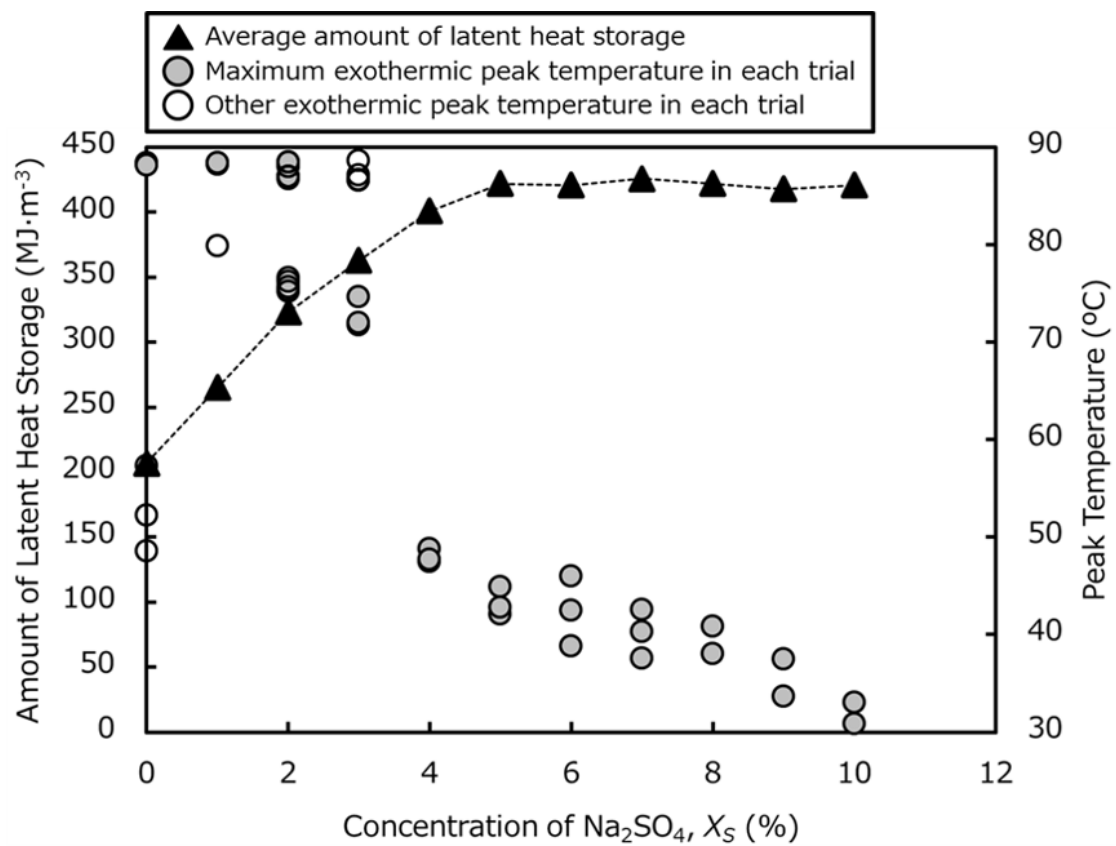


Fig. 2-14 DSC measurement results of the novel PCMs under the heating condition up to  $90^{\circ}\text{C}$  ( $T_h = 90, r_h = r_c = 2, t_h = 20$ )

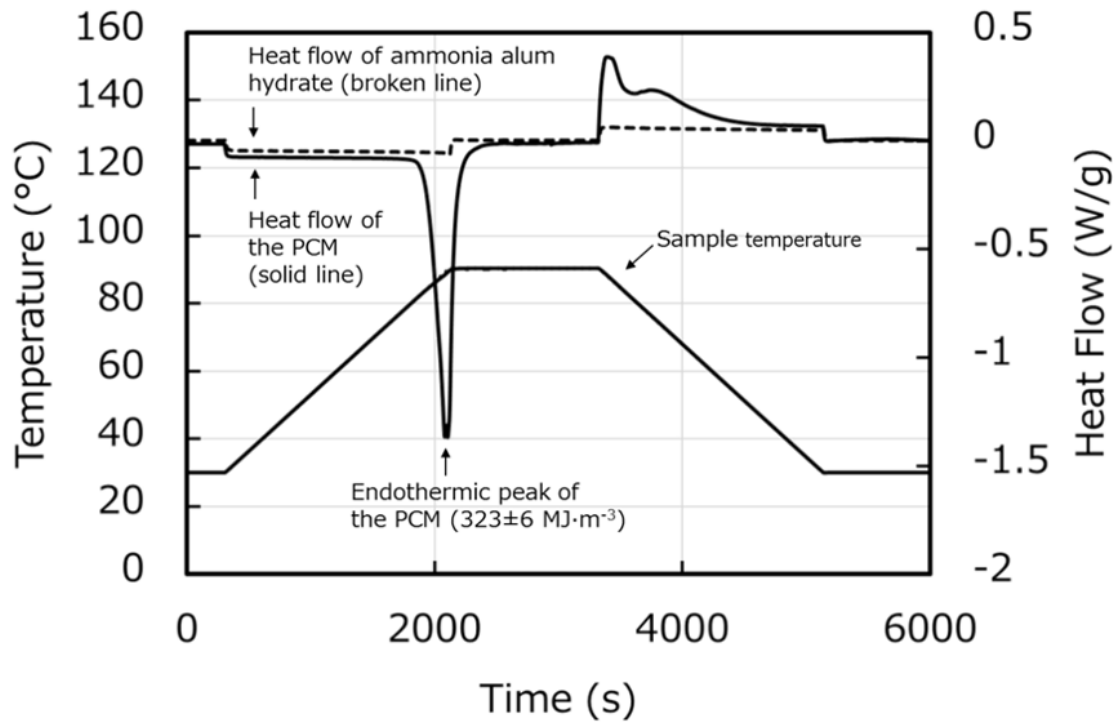


Fig. 2-15 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S=2$ ,  $X_M=8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h=90$ ,  $r_h=r_c=2$ ,  $t_h=20$ )

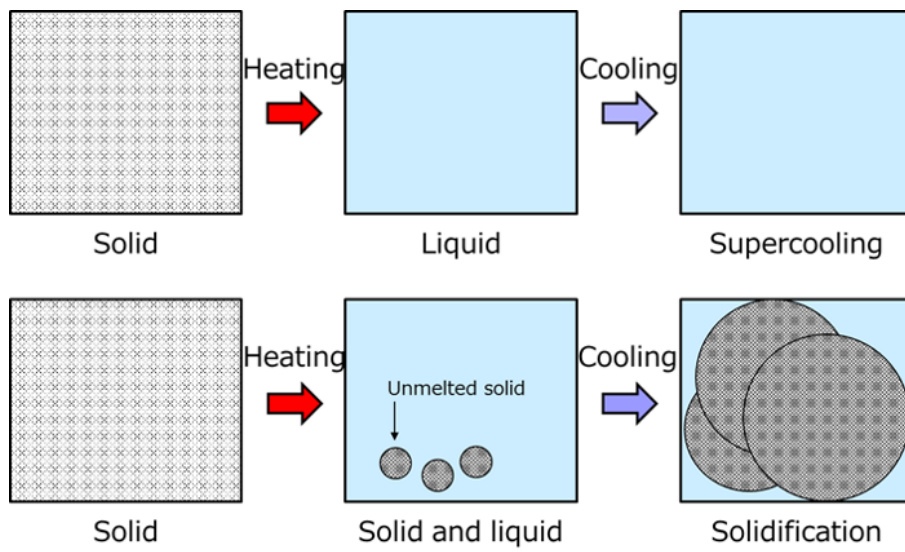


Fig. 2-16 Putative principle of prevention of supercooling

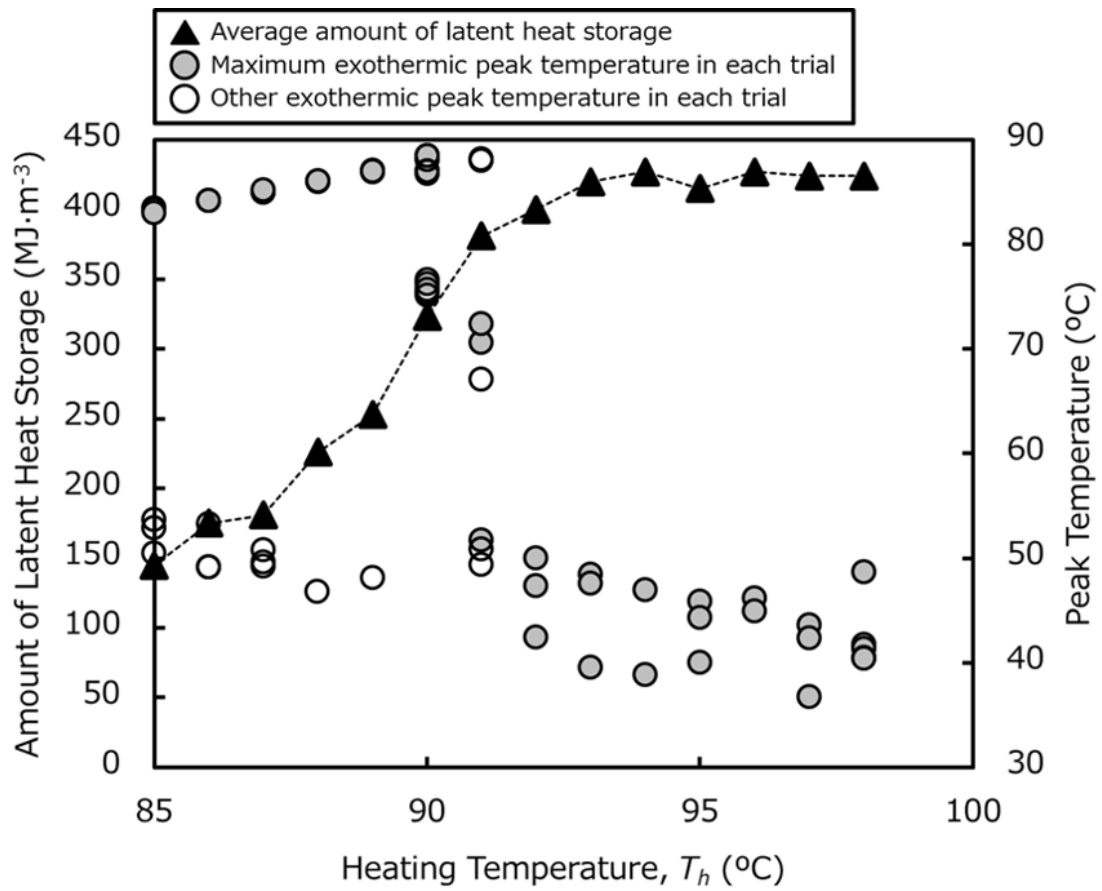


Fig. 2-17 DSC measurement results of the novel PCMs ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ,  $85 \leq T_h \leq 98$ ,  $r_h = r_c = 2$ ,  $t_h = 20$ )

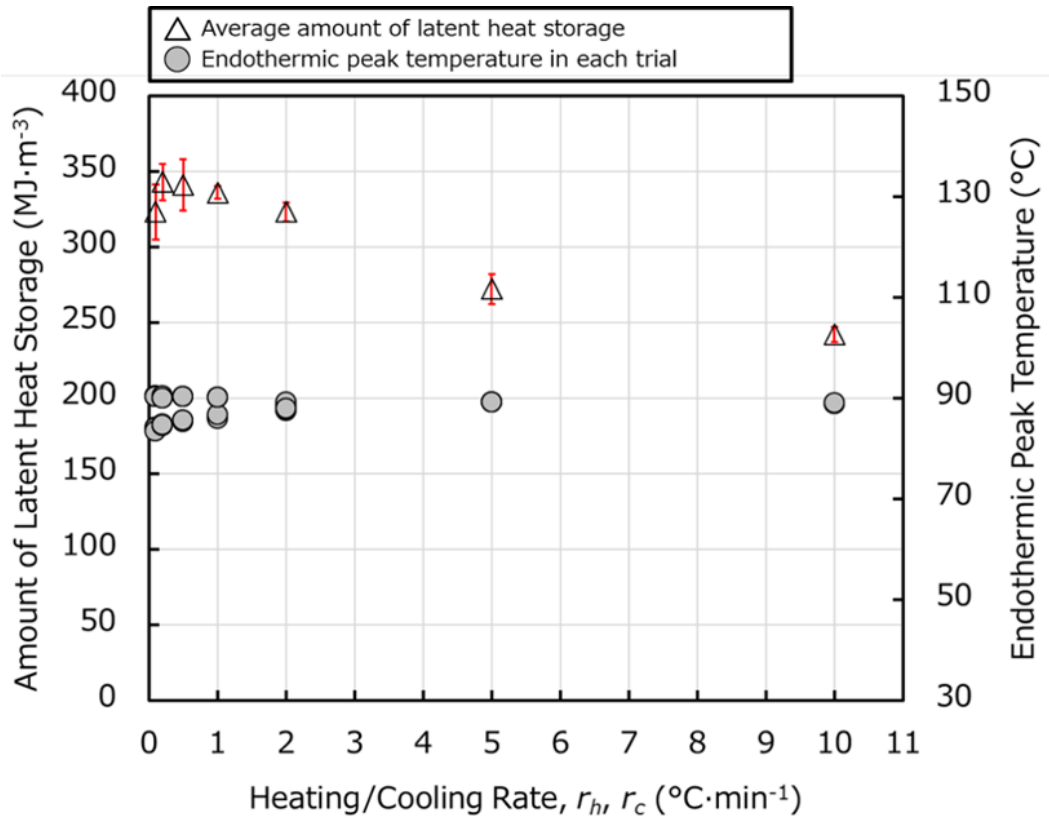


Fig. 2-18 DSC measurement results of the novel PCMs ( $X_S = 2, X_M = 8, T_h = 90, 0.1 \leq r_h = r_c \leq 10, t_h = 20$ )

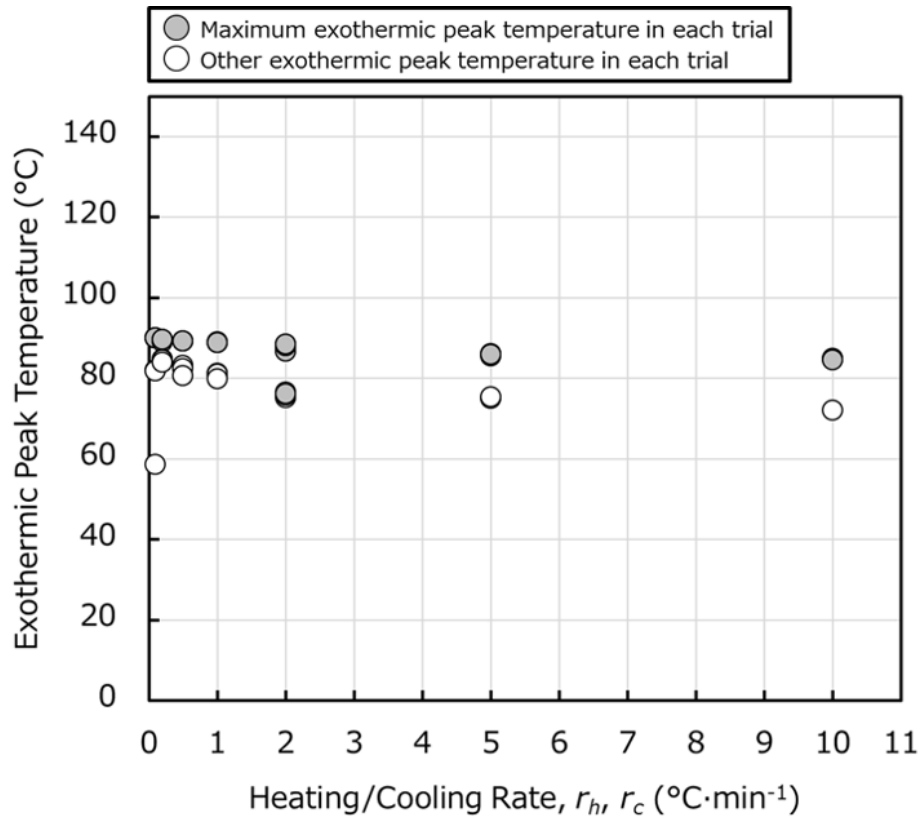


Fig. 2-19 DSC measurement results of the novel PCMs ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ,  $T_h = 90$ ,  $0.1 \leq r_h = r_c \leq 10$ ,  $t_h = 20$ )

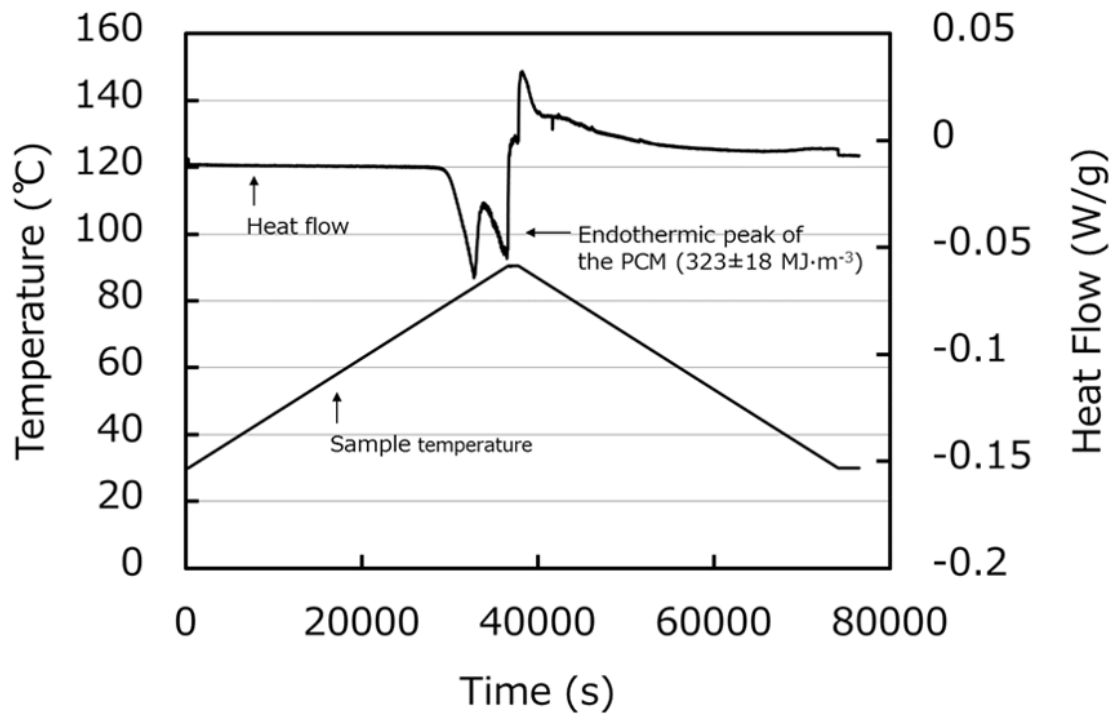


Fig. 2-20 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 0.1$ ,  $t_h = 20$ )

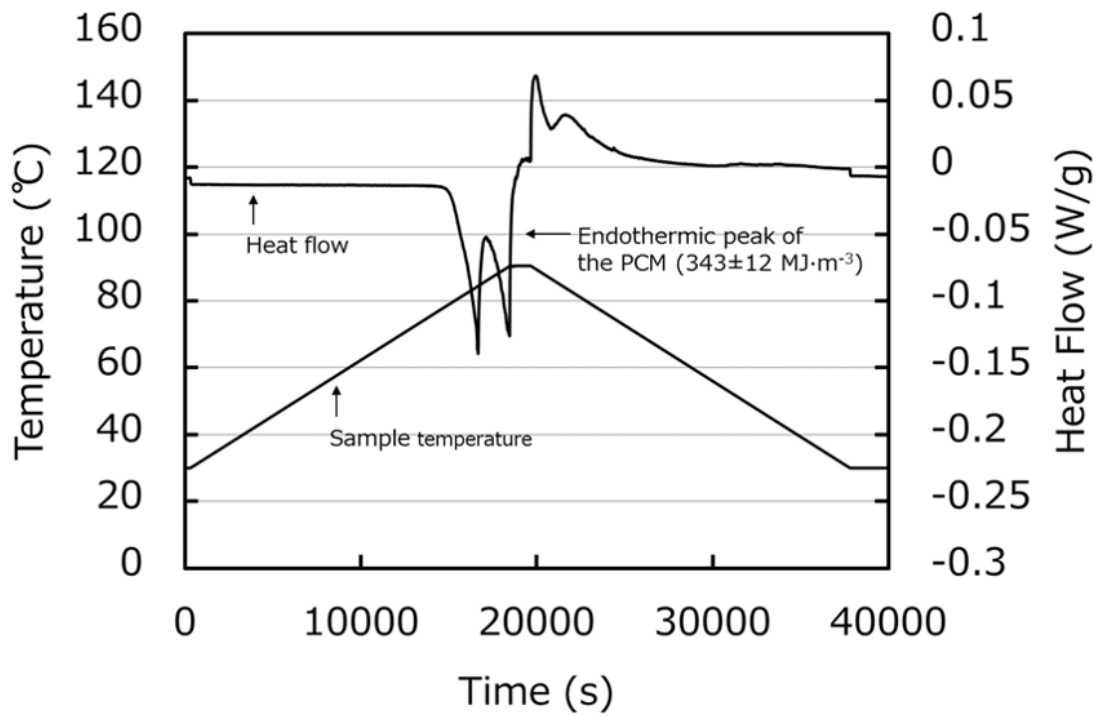


Fig. 2-21 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 0.2$ ,  $t_h = 20$ )



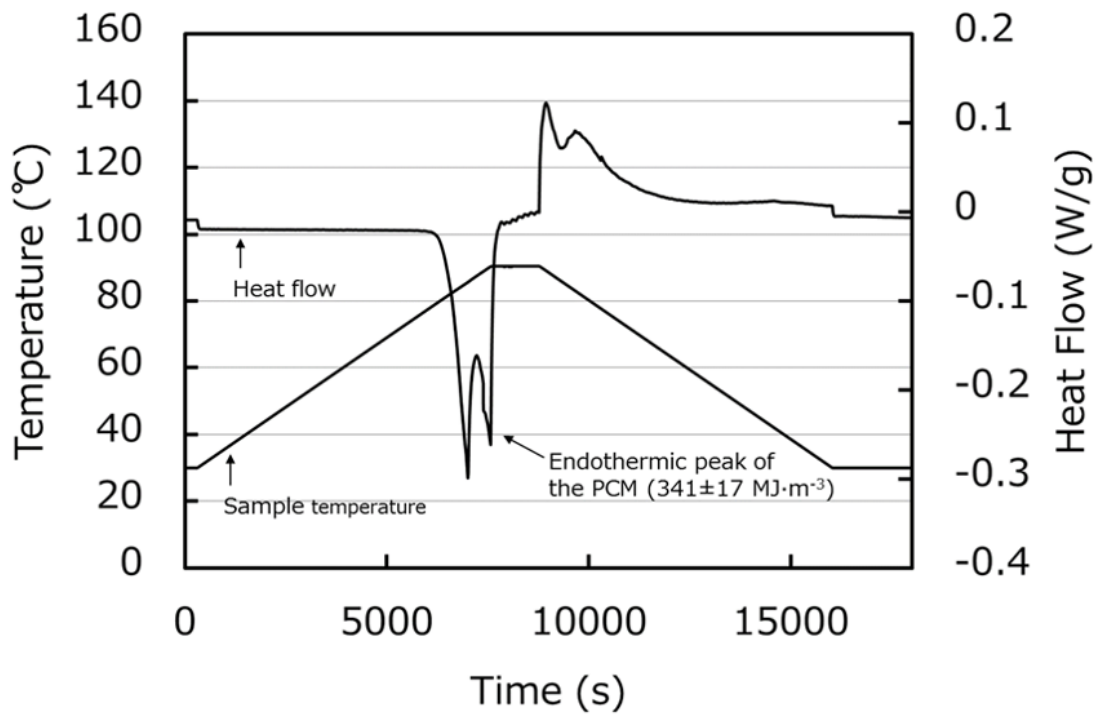


Fig. 2-22 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 0.5$ ,  $t_h = 20$ )

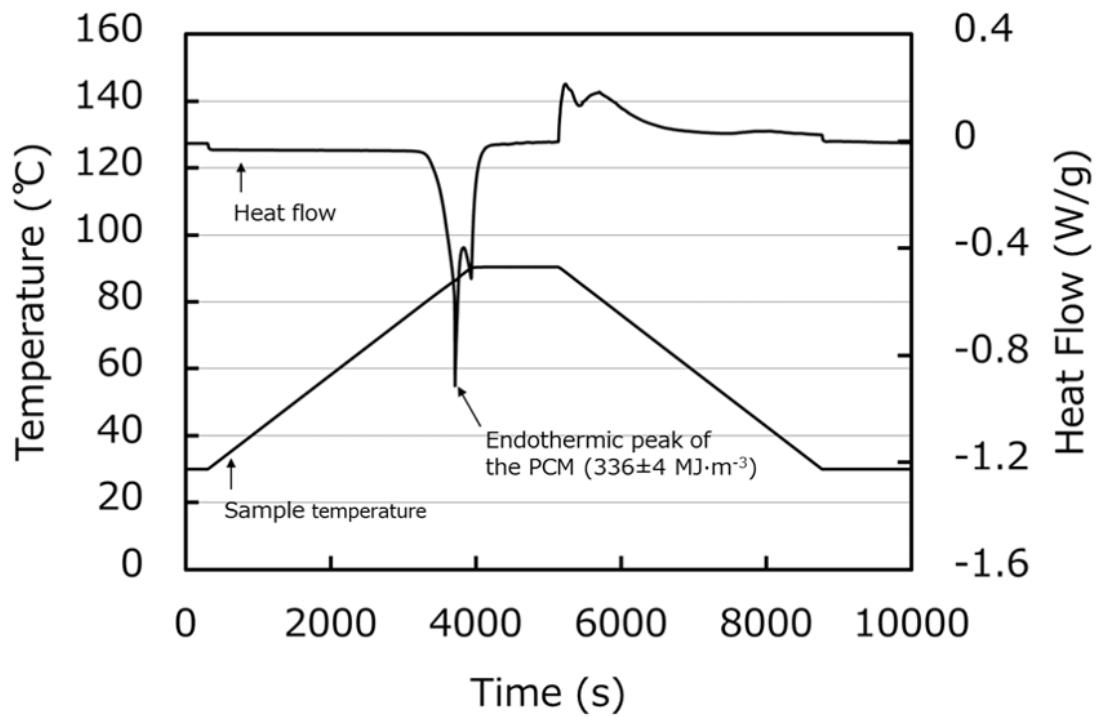


Fig. 2-23 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 1$ ),  $t_h = 20$ )

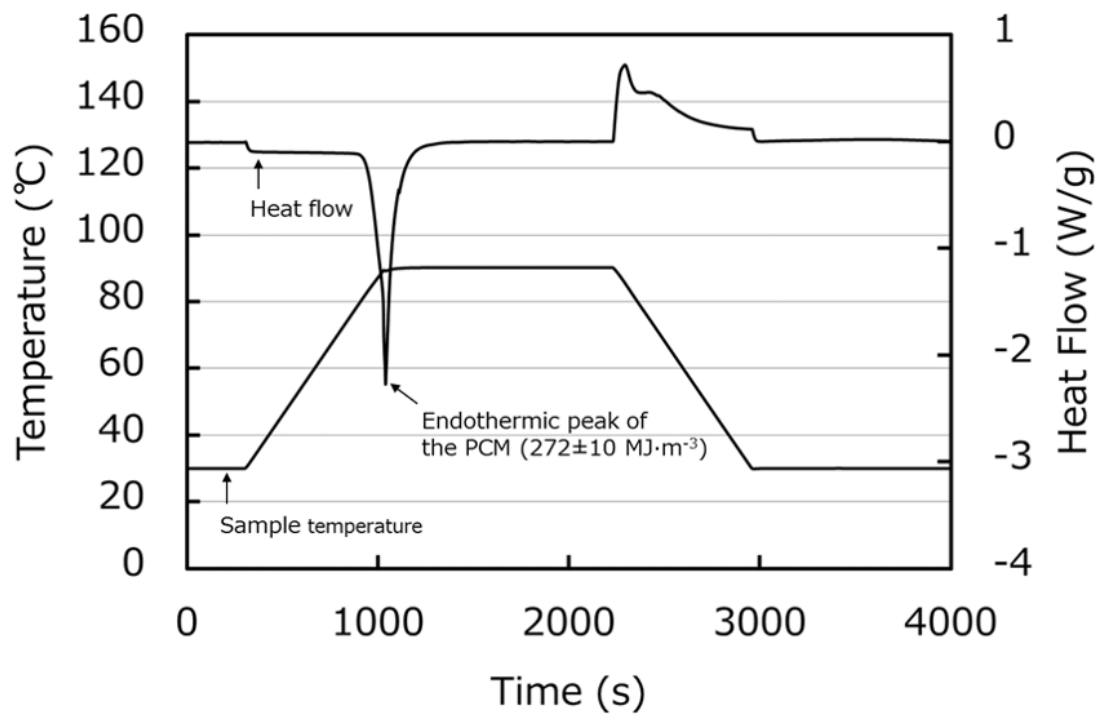


Fig. 2-24 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 5$ ,  $t_h = 20$ )

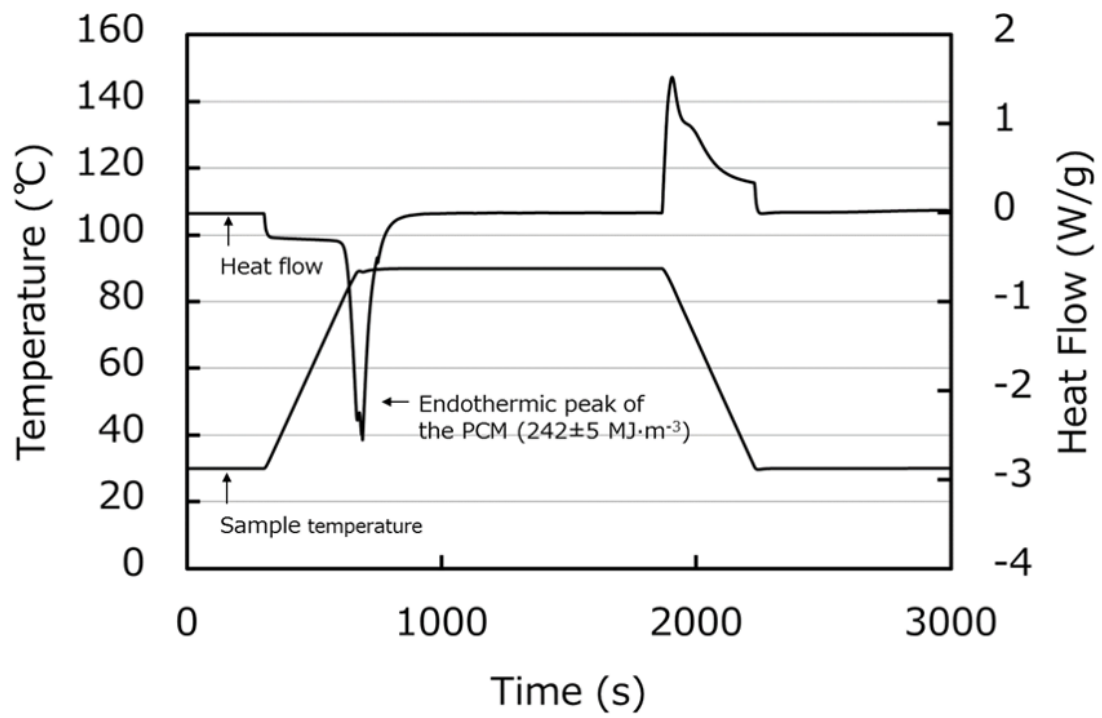


Fig. 2-25 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 10$ ,  $t_h = 20$ )

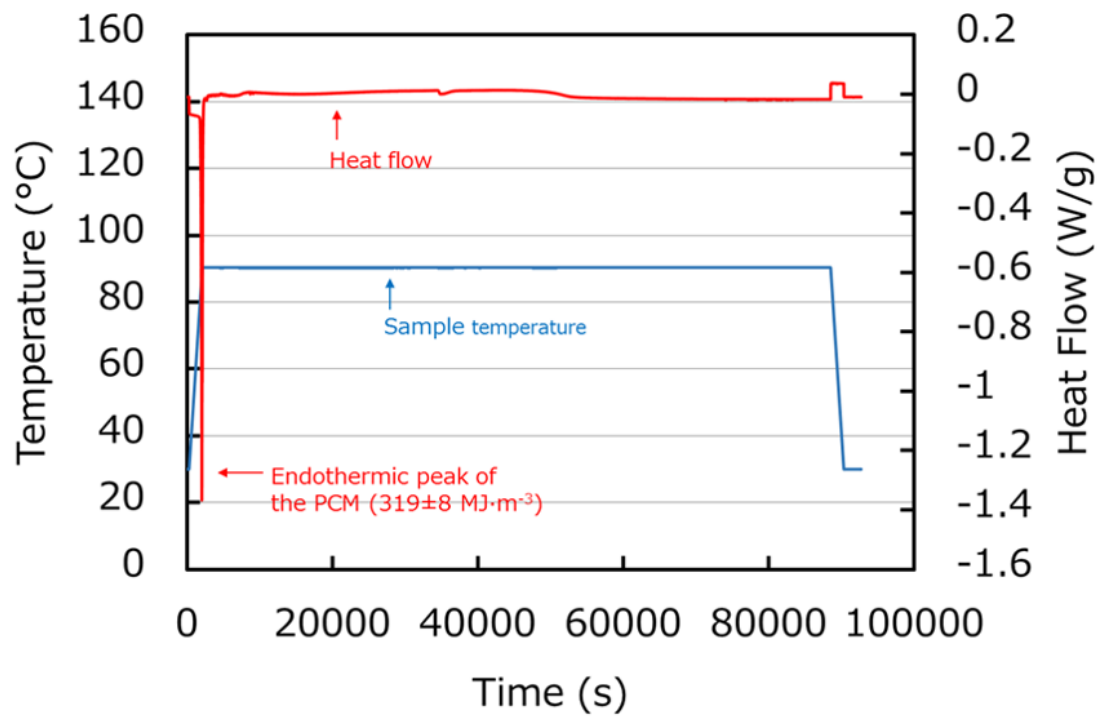


Fig. 2-26 DSC measurement results of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ ) and ammonia alum hydrate ( $T_h = 90$ ,  $r_h = r_c = 2$ ,  $t_h = 1440$ )

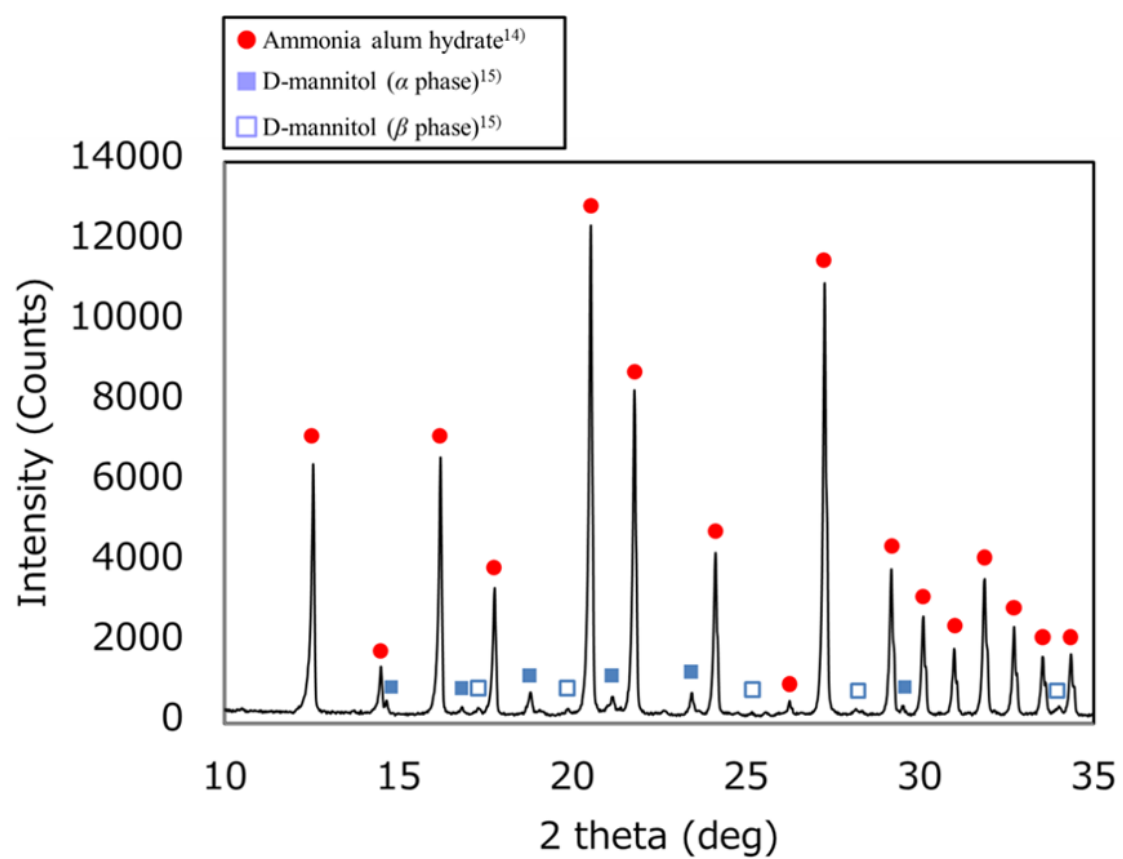


Fig. 2-27 X-ray diffraction pattern of the novel PCM ( $X_S = 2$ ,  $X_M = 8$ )

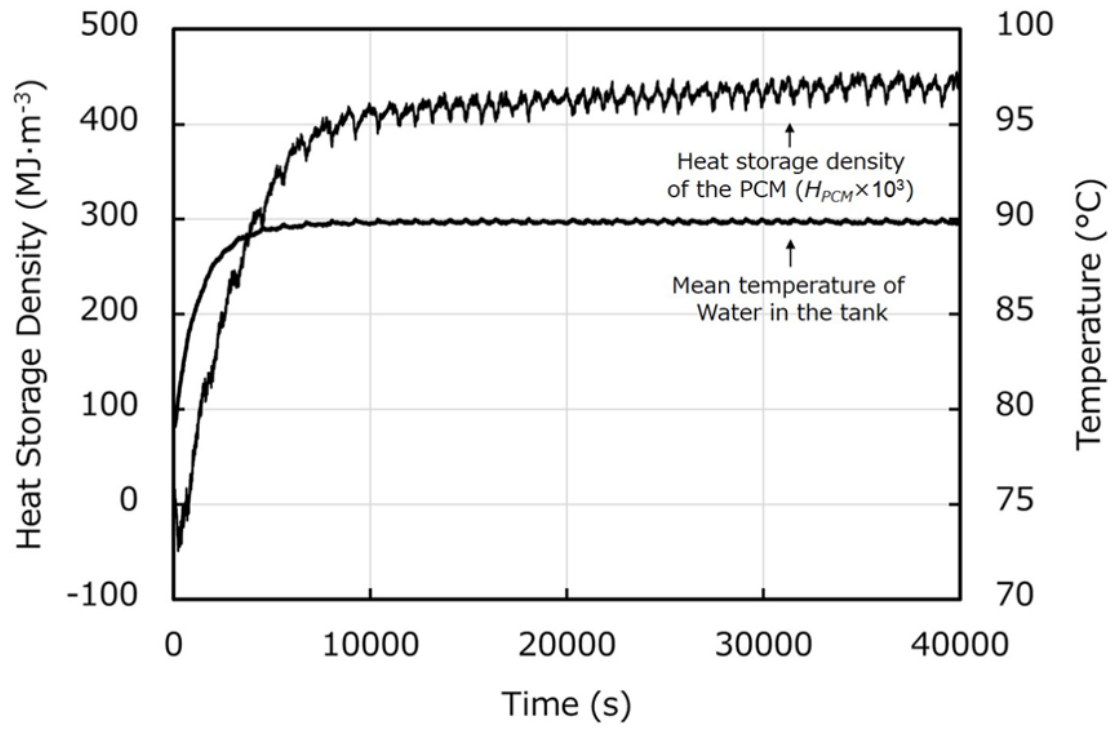


Fig. 2-28 Measurement result of the amount of heat storage by the packaged PCM in the 160 L tank

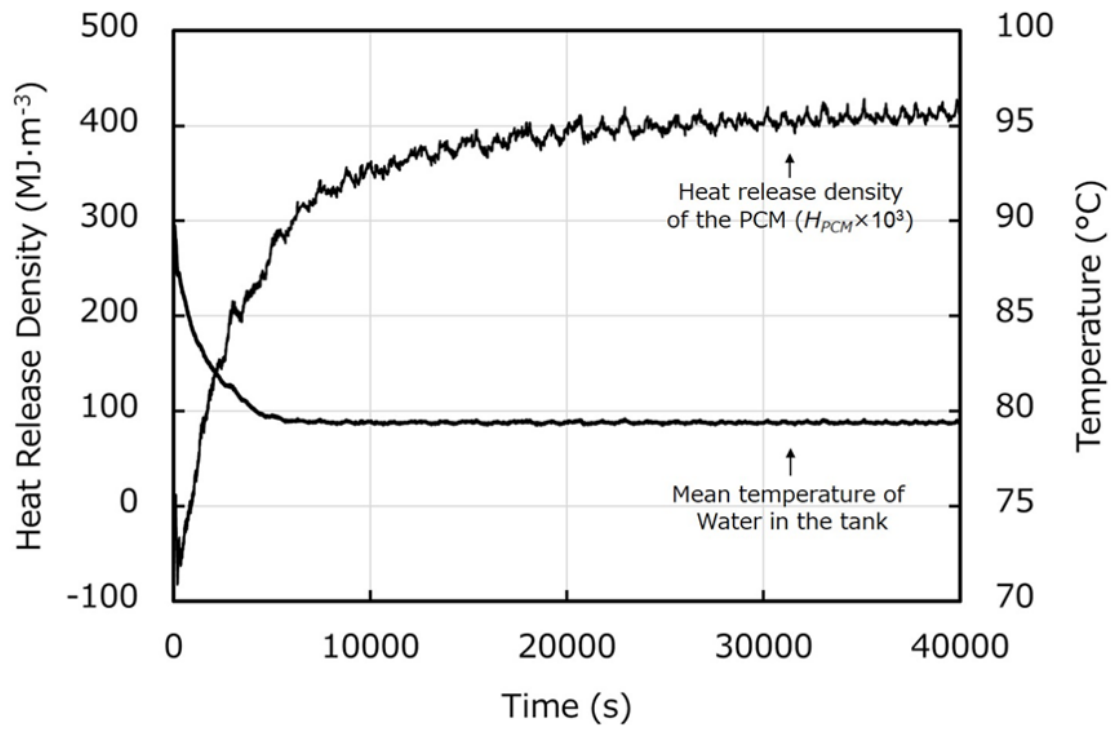


Fig. 2-29 Measurement result of the amount of heat release by the packaged PCM in the 160 L tank



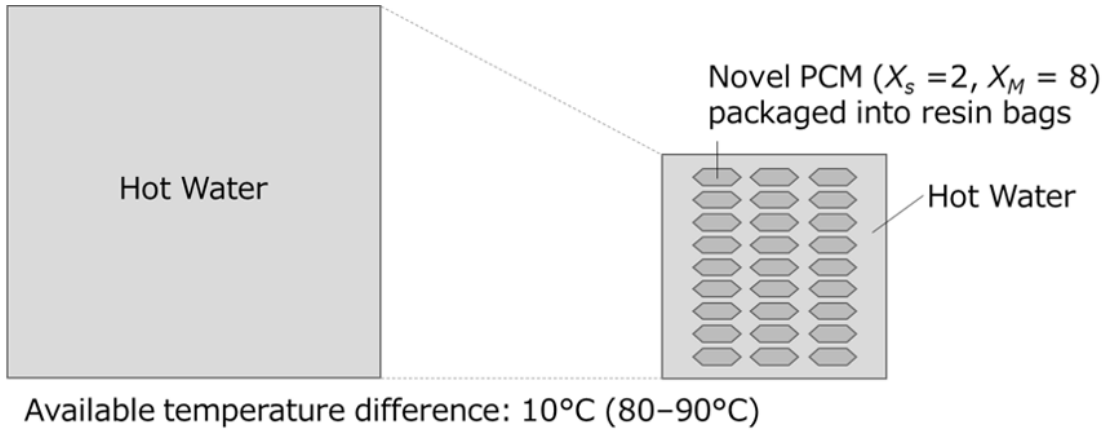


Fig. 2-30 Comparison between a heat storage tank containing only hot water and that containing hot water and resin bags filled with the novel PCM

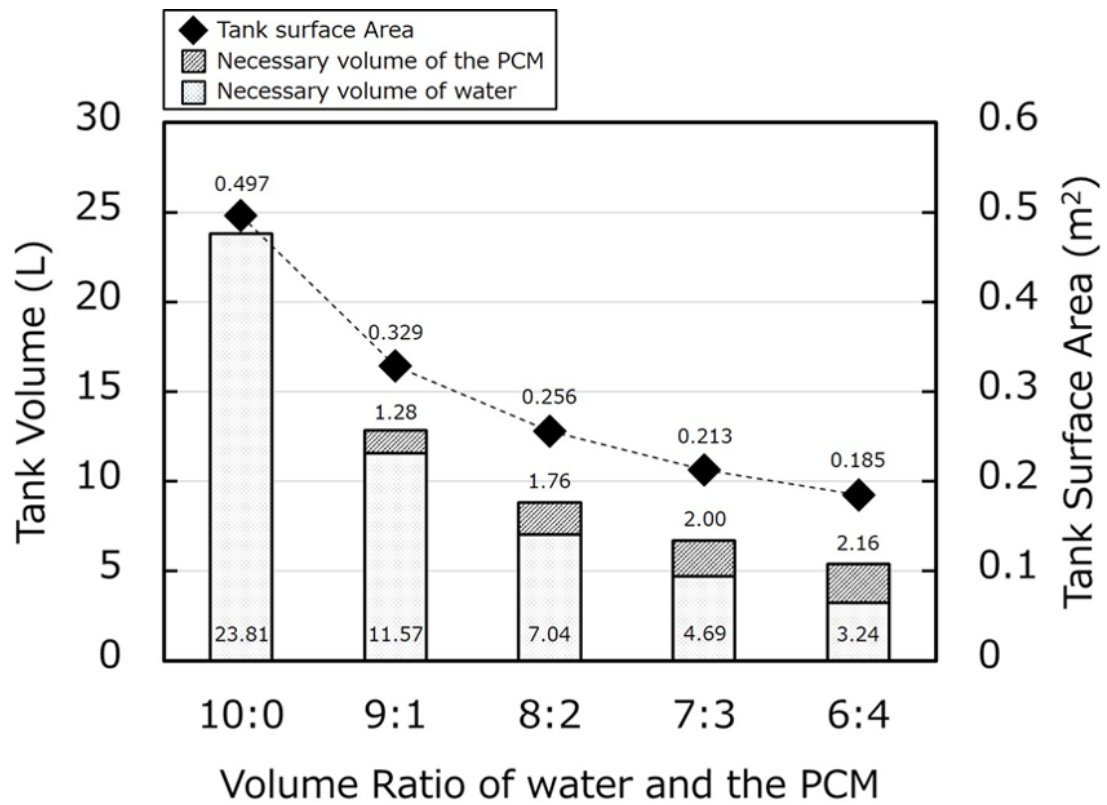


Fig. 2-31 Necessary volume and surface area of the cubic-shaped heat storage tank containing water and the PCM with 1 MJ heat storage capacity under available temperature range between 80°C and 90°C

## 参考文献

- 1) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami, T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries," *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
- 2) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T. and Fudaba, T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate Slurry Treated with Surfactants," *J. Chem. Eng. Japan*, 45(2), pp. 136-141, (2012).
- 3) Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y. and Toyoda, T., "Phase Separation Characteristics of Ammonium Alum Hydrates with Poly Vinyl Alcohol," *J. Chem. Eng. Japan*, 47(2), pp. 169-174, (2014).
- 4) Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y. and Suzuki, H., "Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 124, pp. 1334-1346, (2018).
- 5) Jotshi, C. K., Hsieh, D. Y., Goswami, D. Y., Klausner, J. F. and Srinivasan, N., "Thermal Storage in Ammonium Alum/Ammonium Nitrate Eutectic for Solar Space Heating Applications," *J. Sol. Energy Eng.*, 120(1), pp. 20-24, (1998).
- 6) Kishimoto, A. and Hayasi, K., "A Phase Change Material," Japanese Patent No. 4830572, (2011).
- 7) Turnbull, D., "Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals," *J. Appl. Phys.*, 21, pp. 1022-1028, (1950).
- 8) Hirano, S. and Saitoh, S. T., "Mass and Cooling-rate Dependences of Degree of Supercooling of Disodium Hydrogenphosphate Dodecahydrate," *J. Jpn. Inst. Energy*, 80(10), pp. 963-972, (2001).
- 9) Lorsch, H. G., Kauffman, K. W. and Denton, J. C., "Thermal Energy Storage for Solar Heating and Off-peak Air Conditioning," *Energy Conversion*, 15, pp. 1-8, (1975).
- 10) Kumaresan, G., Velraj, R. and Iniyan, S., "Thermal Analysis of D-mannitol for Use as Phase Change Material for Latent Heat Storage," *J. Appl. Sci.*, 11(16), pp. 3044-3048, (2011).
- 11) Lane, G. A., "Solar Heat Storage: Volume II: Latent Heat Material," Boca Raton: CRC Press, LLC, (2017).
- 12) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami, T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries," *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
- 13) Safety data sheet of anhydrous sodium sulfate published by KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd., <http://www.kishida.co.jp/product/catalog/detail/id/11756>, (published 30/1/2018).
- 14) Abdeen, A. M., Will, G., Schafer, W., Kirfel, A., Bargouth, M. O., Recker, K. and Weiss, A., "X-ray and neutron diffraction study of alums: II. The crystal structure of methylammonium aluminium alum, III. The crystal structure of ammonium aluminium alum," *Zeitschrift für Kristallographie*, 157, pp. 147-166, (1981).

- 15) Fronczek, F. R., Kamel, H. N. and Slattery, M., "Three polymorphs (alpha, beta and delta) of D-mannitol at 100 K," *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 59 (10), pp. 567-570, (2003).



## 第三章

### アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性および相変化挙動の評価

#### 3-1. 緒言

序論で述べた通り，アンモニウムミョウバン水和物スラリーは，50℃以上の温度帯での配管潜熱輸送に有望な材料である<sup>1)</sup>。スラリーを潜熱輸送媒体として実用化するためには，配管搬送時の圧力損失低減や管内閉塞防止の課題解決に加え，スラリーの流動・伝熱特性や相変化挙動を明らかにし，システムのスケールアップに向けて理論モデルを構築していくことが必要不可欠である。先行研究にて，抵抗低減用の界面活性剤や粒子の凝集・沈降防止用の安定剤を加えたアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動・伝熱特性について研究が進められてきたが<sup>2)-5)</sup>，配管径がスラリーの流動・伝熱特性に及ぼす影響や，伝熱管内でのスラリーの相変化挙動について明らかになっていない部分が多い。そこで，本研究では配管搬送試験装置を構築して添加剤を加えた溶液およびスラリーを通じ，これらの流動・伝熱特性および相変化挙動を評価した。

#### 3-2. 実験方法

##### 3-2-1. 試料

粉末状態の硫酸アンモニウムアルミニウム 12 水和物（アンモニウムミョウバン水和物（ $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）；融点 94.5℃，融解潜熱  $2.51 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）と水を混合し，重量濃度 35 wt%のスラリーを調整した。前記重量濃度におけるスラリーの相転移点は 51℃である。アンモニウムミョウバン水和物の一部は混合した水に溶解しており，相変化に寄与するアンモニウムミョウバンは試料重量の 12 wt%に相当する<sup>1)</sup>。続いて，60℃に加熱し溶液状態となった試料に対し，抵抗低減剤として，カチオン性界面活性剤の一種である塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム（ $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ，ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製，商品名リポカード 22-80）を 2,000 ppm 添加し，対イオン供給源としてサリチル酸ナトリウム（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ）を 1,200 ppm を添加した。更に，結晶粒子の凝集・沈降を防止する安定剤として，完全けん化型のポリビニルアルコール（PVA；平均重合度 500）を 1,000 ppm 添加した。前記抵抗低減剤については，配管搬送試験にて流動抵抗低減効果が報告されており<sup>2)</sup>，前記安定剤については，試験管試験にてアンモニウムミョウバンの結晶粒子の凝集・沈降防止効果が報告されている<sup>3)</sup>。試料の外観と添加剤の構造式をそれぞれ Fig. 3-1 と Fig. 3-2 に示す。後述の流動・伝熱実験は，溶液状態とスラリー状態の 2 条件で実施した。また，比較のため，水，添加剤を加えていない試料，および，PVA のみ添加した試料についても評価した。Table 3-1 に本実験で調整した試料の一覧を示す。

##### 3-2-2. 二重管式熱交換器を用いた流動・伝熱特性の評価

各試料の流動・伝熱特性評価のため，Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示す配管搬送試験装置を

構築した。ハンディヒータを設けたタンク内で試料を調整し、二重管式熱交換器から成るテストパイプの内管にポンプ搬送して圧力損失と伝熱量を実測した。テストパイプの前段には長さ 2.5 m の助走区間を設けている。タンクおよび二重管式熱交換器の材質はステンレス鋼製であり、助走区間を含めた配管は耐熱ポリエチレン製である。ポンプにはラジアルベーンポンプ（伏虎金属工業製 RC-40NH2-MGA）を用い、インバータ制御によりポンプの回転数を変化させて試料流量を調整した。試料の相変化が流動・伝熱特性に及ぼす影響を評価するため、溶液状態の試料とスラリー状態の試料をそれぞれ前記タンク内で調整し、両者の流動・伝熱特性を評価した。いずれの測定も試料の流量を変化させながら行い、流路上に設けた電磁流量計（横河電機製 AXF025G-D1ATIT-BJ11-01A）で試料の流量を実測した。前記電磁流量計の測定誤差は±0.5%と見積もられる。また、管径が試料の流動・伝熱特性に及ぼす影響を評価するため、Table 3-2 の通り、管径の異なる 3 種類の二重管式熱交換器にて測定を実施した。ここで、 $D_i$  (m) はテストパイプ内管の内径、 $D_o$  (m) はテストパイプ内管の外径、 $D_x$  (m) はテストパイプ外管の内径、そして、 $L$  (m) はテストパイプ内管の長さである。なお、試料の温度境界層が十分に成長するように、テストパイプ内管の長さ  $L$  (m) は、テストパイプ内管の内径  $D_i$  (m) の 100 倍以上になるよう設計している。

圧力損失測定では、テストパイプ入口における試料温度を溶液状態では 60°C、スラリー状態では 50°C に調整して試験を実施した。テストパイプ両端に設けた圧力トランスデューサ（VARIDYNE 社製 DP15-32-N3S4A（フルスケール 14 kPa）、DP15-40-N3S4A（フルスケール 86 kPa）、DP15-48-N3S4A（フルスケール 860 kPa）の 3 種類を試料の圧力損失の大きさに応じて使い分け）にて、テストパイプ内管を通過する試料の圧力損失を実測した。圧力損失の測定誤差は、前記フルスケールの±0.25%である。圧力損失を測定している間、試料に温度変化が生じるのを防止するため、テストパイプ外管に試料と同温の温水を流して試料を保温した。圧力損失と流量の測定結果から、式(3-1)と(3-2)に示す通り、溶液状態およびスラリー状態の試料の Reynolds 数  $Re_s$  (-) と摩擦係数  $f_s$  (-) を算出した。

$$Re_s = \frac{\rho_s U_m D_i}{\eta_s} \quad (3-1)$$

$$f_s = \frac{D_i}{4L} \Delta P \left( \frac{1}{2} \rho_s U_m^2 \right)^{-1} \quad (3-2)$$

ここで、 $\rho_s$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) と  $\eta_s$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) はそれぞれ添加剤を加えていない溶液状態の試料の密度と粘度である。すなわち、前記 Reynolds 数  $Re_s$  と摩擦係数  $f_s$  は、添加剤を加えていない溶液状態の試料の物性値を基準としている。Table 3-3 に、添加剤を加えていない溶液状態の試料の物性値を示す。また、式(3-2)の  $U_m$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) は試料の平均線流速であり、 $\Delta P$  (Pa) は測定により得られた試料の圧力損失である。本研究では、試料の流動特性を議論するため、各試料の

Reynolds 数  $Re_s$  に対する摩擦係数  $f_s$  のプロットを作成した。

次に、伝熱量測定では、テストパイプ入口における試料温度を溶液状態では  $60^\circ\text{C}$  以上、スラリー状態では  $51\text{--}54^\circ\text{C}$  に調整して試験を実施した。溶液状態の試料についてはテストパイプ通過前後で溶液状態を維持するため、スラリー状態の試料についてはテストパイプ通過中に相変化が起こるようにするため、前記の温度設定としている。テストパイプ外管に試料よりも  $10^\circ\text{C}$  以上低温の温水を流し、テストパイプ内管・外管の出入口に設けた熱電対で試料の温度変化、および、温水の温度変化  $\Delta T_w$  (K) を実測した。温度変化と流量の測定結果から、式(3-3)の通り、試料と温水の間の伝熱量  $q$  (W) を算出した。ここで、 $\rho_w$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $c_{pw}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), および、 $Q_w$  ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ) は、それぞれ水の密度、比熱、流量である。

$$q = \rho_w c_{pw} Q_w \Delta T_w \quad (3-3)$$

続いて、試料と温水の間の総括伝熱係数  $K$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) を、式(3-4)により計算した。ここで、 $\Delta T_{LM}$  (K) は試料と温水の対数平均温度差である。

$$K = \frac{q}{\pi D_i L \Delta T_{LM}} \quad (3-4)$$

更に、試料とテストチューブ内管内壁の間の熱伝達係数  $h_i$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) を、式(3-5)により計算した。ここで、 $\lambda_p$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) は管の熱伝導率、 $h_o$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) は温水とテストチューブ内管外壁の間の熱伝達係数である。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{h_i} + \frac{D_i}{2\lambda_p} \ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right) + \frac{D_i}{h_o D_o} \quad (3-5)$$

最後に、試料の Nusselt 数  $Nu_s$  (-) を式(3-6)より求めた。ここで、 $\lambda_s$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) は添加剤を加えていない溶液状態の試料の熱伝導率である。管摩擦係数  $f_s$  と同様に、試料の伝熱特性を議論するため、各試料の Reynolds 数  $Re_s$  に対する Nusselt 数  $Nu_s$  のプロットを作成した。

$$Nu_s = \frac{h_i D_i}{\lambda_s} \quad (3-6)$$

なお、式(3-5)における温水とテストチューブ内管外壁の間の熱伝達係数  $h_o$  は、式(3-7)の Dittus-Boelter の式 を用いて導出した。ここで、 $Nu_w$  (-),  $Re_w$  (-),  $Pr_w$  (-) は、それぞれ式(3-8), (3-9), (3-10)の通り、水の物性値を用いて計算した Nusselt 数, Reynolds 数, プラントル数である。また、 $\lambda_w$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) は水の熱伝導率、 $D_h$  (m) はテストパイプの温水流路の等価水力直



径,  $U_o$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )は水の平均線流速,  $\eta_w$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )は水の粘度である.

$$Nu_w = 0.023Re_w^{0.8}Pr_w^{0.4} \quad (3-7)$$

$$Nu_w = \frac{h_o D_h}{\lambda_w} \quad (3-8)$$

$$Re_w = \frac{\rho_w U_o D_h}{\eta_w} \quad (3-9)$$

$$Pr_w = \frac{c_{pw}\eta_w}{\lambda_w} \quad (3-10)$$

一連の測定結果に基づき, 式(3-11)の通り, Colburn の j-factor,  $j_s$  (-)を計算した. ここで,  $Pr_s$  (-)は, 式(3-12)の通り, 添加剤を加えていない溶液状態の試料のプラントル数である. 式(3-12)における  $c_{ps}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )は, 添加剤を加えていない溶液状態の試料の比熱である. 試料の熱搬送の効率を議論するため, Reynolds 数  $Re_s$  に対する  $j_s/f_s$  の値のプロットを作成した.

$$j_s = \frac{Nu_s}{Re_s Pr_s^{1/3}} \quad (3-11)$$

$$Pr_s = \frac{c_{ps}\eta_s}{\lambda_s} \quad (3-12)$$

### 3-2-3. シェル&チューブ式熱交換器を用いた試料の相変化挙動の評価

界面活性剤と PVA を添加した試料 (Sample C) について, 冷却水との熱交換時の相変化挙動を評価するため, Fig. 3-5, Fig. 3-6 および Fig. 3-7 の通り, シェルアンドチューブ式熱交換器を組み込んだ配管搬送試験装置を構築した. 流動・伝熱特性の評価と同様に, 電気ヒータを取り付けたタンク内で溶液状態 ( $60^\circ\text{C}$ ) の試料を調整し, 前記シェルアンドチューブ式熱交換器のチューブ側にポンプ搬送した. タンクと配管の材質はいずれもステンレス鋼である. 熱交換器の寸法を Table 3-4 に示す. 熱交換器はステンレス鋼製で, 内径 14.5 mm, 長さ 2 m の 8 本のチューブが内部を 4 往復する構造になっている. 熱交換器両端部には分岐した試料の流れが合流するスペースが設けられており, 試料の流れは端部で一度合流した後, 再び 8 本のチューブに分かれて入る. 一方, 熱交換器のシェル側には温度約  $20^\circ\text{C}$ , 流量約  $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  の冷却水を通じ, 試料との間で熱交換を行った. 熱交換器の入口・出口の T 型熱電対, および, 流路上に設けた電磁流量計 (横河電機製 AXF025G-D1ATIT-BJ11-01A)

を用い、試料および冷却水の熱交換器入口・出口温度と流量を実測した。JIS C 1602 : 2015 に定める T 型熱電対の許容差は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$  であり、電磁流量計の測定誤差は $\pm 0.5\%$  と見積もられる。その後、式(3-13)、(3-14)を用いて試料と冷却水の交換熱量（顕熱分）を求めた。ここで、 $q_a$  (kW)、 $q_w$  (kW)は、それぞれ試料および冷却水の交換熱量（顕熱分）、 $c_{ps}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、 $c_{pw}$  ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )は、それぞれ添加剤を加えていない溶液状態の試料および水の比熱、 $\rho_s$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\rho_w$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )は、それぞれ添加剤を加えていない溶液状態の試料および水の密度、 $Q_a(t)$  ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $Q_w(t)$  ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )は、それぞれ試料および冷却水の時刻  $t$  (s)における流量、 $T_{a,in}(t)$  (K)、 $T_{w,in}(t)$  (K)は、それぞれ試料および冷却水の時刻  $t$  における熱交換器入口温度、 $T_{a,out}(t)$  (K)、 $T_{w,out}(t)$  (K)は、それぞれ試料および冷却水の時刻  $t$  における熱交換器出口温度、 $t_{a,pass}$  (s)、 $t_{w,pass}$  (s)は、それぞれ試料および冷却水の熱交換器通過に要する所要時間である。本研究では、熱交換機における試料の管内線流速が、試料の相変化挙動に及ぼす影響を評価するため、溶液状態の試料の流量を変化させて試験を実施した。試料の流量は、インバータ制御によりポンプ回転数を変化させることで調整した。

$$q_a = c_{pa}\rho_a Q_a(t)(T_{a,in}(t) - T_{a,out}(t + t_{a,pass}))/1000 \quad (3-13)$$

$$q_w = c_{pw}\rho_w Q_w(t)(T_{w,in}(t) - T_{w,out}(t + t_{w,pass}))/1000 \quad (3-14)$$

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 流動特性

流動実験により求めた試料の管摩擦係数 $f_s$ のプロットを Fig. 3-8 に示す。界面活性剤を添加していない試料 (Sample A および Sample B) について、溶液状態では、Reynolds 数  $Re_s$  に対する管摩擦係数のプロットは、Newton 流体における層流の理論式 ( $f_s = 16/Re_s$ ) および乱流の理論式である Blasius の式 ( $f_s = 0.0791Re_s^{-0.25}$ ) による計算値と概ね一致した。これらの結果は、Sample A および Sample B が Newton 流体として振る舞うことを示している。一方、スラリー状態の Sample A と B については、管摩擦係数の値は、Blasius の式による計算値よりもわずかに大きくなった。これらの結果は、相変化に伴って生じたアンモニウムミョウバンの結晶粒子により試料の粘度が増大したことを示唆している。

一方、界面活性剤と PVA を添加した試料 (Sample C) では、溶液状態・スラリー状態ともに、管摩擦係数の実験値が Newton 流体における層流の理論式 ( $f_s = 16/Re_s$ ) よりも高 Reynolds 数側にシフトした。これは、界面活性剤の添加により試料の粘度が増大したことに起因する<sup>3)</sup>。また、全ての管径において、Sample C の管摩擦係数は、Blasius の式による計算値よりも小さな値を示した。これは、界面活性剤の抵抗低減効果に起因するものである。これらの結果は、界面活性剤による抵抗低減効果が、アンモニウムミョウバンの相変化、PVA の添加、および、管径の変化により阻害されないことを示している。

また、Sample C の管摩擦係数は、溶液状態・スラリー状態ともに管径毎に異なる値を示した。管径 8 mm と 13 mm の条件では、Reynolds 数の増加とともに管摩擦係数の値が単調に減少した後、横ばいになる傾向が見られた。このうち、管径 13 mm の条件では、溶液状態・スラリー状態ともに、横ばいになっていた管摩擦係数の値が、Reynolds 数の増加とともに上昇に転じる挙動も見られた。このように、Reynolds 数の増加に対して管摩擦係数の値が横ばいになった後、増加に転じたのは、高 Reynolds 数領域において界面活性剤の棒状ミセル構造が破壊され、抵抗低減効果が失われたことに起因するものと考えられる。一方、管径 25 mm の条件では、管摩擦係数の値は Reynolds 数の増加に対して単調に減少し、横ばいになる挙動は見られなかった。管径 25 mm の条件においては、本研究の測定範囲よりも更に Reynolds 数の高い領域において、抵抗低減効果の消失が観測されるものと予想される。このように、界面活性剤と PVA を添加した Sample C では、Newton 流体の場合と異なり、Reynolds 数に対する管摩擦係数のプロットが管径毎に異なる軌跡を描き、同一の直線あるいは曲線上に乗らないことが明らかになった。

このような管径効果は、希薄界面活性剤水溶液でも観測されている<sup>6),7)</sup>。Ohlendorf らは、界面活性剤の抵抗低減効果の消失が管径毎に異なる Reynolds 数で発生する一方で、抵抗低減効果が消失する際の壁面せん断応力は、管径に依らずほぼ同一であると報告している<sup>7)</sup>。そこで、溶液状態・スラリー状態の Sample C について、式(3-15)により壁面せん断応力  $\tau_R$  (-) を計算し、Reynolds 数  $Re_s$  に対してプロットした結果を Fig. 3-9 に示す。Fig. 3-9 には Sample C の管摩擦係数  $f_s$  の測定結果も合わせてプロットしている。

$$\tau_R = f_s \left( \frac{1}{2} \rho_s U_m^2 \right) \quad (3-15)$$

Fig. 3-9 に示す通り、同一の Reynolds 数における  $\tau_R$  の値は、溶液状態・スラリー状態ともに管径が小さいほど大きくなった。また、溶液状態かつ管径が 8 mm および 13 mm の条件に着目すると、 $f_s$  の値が横ばいとなる領域 (Fig. 9(a) の破線で示した領域) における  $\tau_R$  の値は、両条件で同程度になった。具体的に、前記領域の始点における Sample C 溶液の  $\tau_R$  の値は、管径 8 mm では 9.52 Pa、管径 13 mm では 9.60 Pa であった。また、前記領域の終点における Sample C 溶液の  $\tau_R$  の値は、管径 8 mm では 19.44 Pa、管径 13 mm では 19.38 Pa であった。一方、スラリー状態かつ管径が 8 mm および 13 mm の条件では、 $f_s$  の値が横ばいになり始めた際の  $\tau_R$  の値 (Fig. 9(b) の破線上の  $\tau_R$  の値) が、管径 8 mm では 14.00 Pa、管径 13 mm では 11.90 Pa であり、溶液状態の場合と同様に、両条件で同程度の値を示した。以上の結果から、希薄界面活性剤水溶液の事例と同様に、Sample C においても、壁面せん断応力  $\tau_R$  が一定値に到達したところで、界面活性剤の抵抗低減効果が消失するものと考えられる。一方、管径 25 mm の条件では、溶液状態・スラリー状態ともに  $\tau_R$  の値が小さく、管径 8 mm、13 mm の条件で管摩擦係数の値が横ばいとなった際の  $\tau_R$  の値に到達していない。このことから、管

径 25 mm の条件では、棒状ミセル構造の界面活性剤により形成されている集合構造が破壊されるほどには壁面せん断応力が増大しておらず、管径 8 mm, 13 mm の条件と異なり、管摩擦係数の値が横ばいとなる挙動が観測されなかったものと考えられる。

ここまでの考察から、溶液基準の Reynolds 数  $Re_s$  に対して Sample C の管摩擦係数  $f_s$  をプロットした場合、同一 Reynolds 数では管径が小さいほど壁面せん断応力が大きくなるため、界面活性剤の抵抗低減効果の発生から消失に至る過程は、管径が小さいほど低 Reynolds 数領域で観測されるものと予想される。実際に、溶液状態の Sample C では、管径 8 mm の条件の方が、管径 13 mm の条件よりも低い Reynolds 数において、 $f_s$  が横ばいになる現象が発生している。また、前述の考察から、溶液状態かつ管径 25 mm の条件では、壁面せん断応力が 9.5 Pa 程度になるまで、 $f_s$  は  $Re_s$  の増加に対して単調減少を続けるものと予想される。

### 3-3-2. 伝熱特性

各試料の Reynolds 数に対する Nusselt 数の実験値のプロットを Fig. 3-10 に示す。添加剤を加えていない試料 (Sample A) では、溶液状態において、Nusselt 数のプロットが式(3-16)の Dittus-Boelter の式とよく一致した。PVA のみを添加した試料 (Sample B) では、溶液状態において、Nusselt 数の実験値が Sample A の Nusselt 数の実験値よりもわずかに小さくなった。一方、スラリー状態の Sample A と B の Nusselt 数は、溶液状態の Nusselt 数よりも大きな値を示した。特に、スラリー状態の Sample A の Nusselt 数は、Dittus-Boelter の式による計算値を大きく上回った。これらの結果から、PVA の添加により試料の伝熱がわずかに阻害される一方、相変化に伴う試料の温度保持性により伝熱が促進されることが示唆された。続いて、界面活性剤と PVA の双方を添加した試料 (Sample C) では、溶液状態・スラリー状態ともに、全ての管径において、Nusselt 数の実験値が Dittus-Boelter の式による計算値よりも小さくなった。これらの結果は、界面活性剤の添加により流れの層流化が起こったためだと考えられる。

$$Nu_s = 0.023Re_s^{0.8}Pr_s^{0.4} \quad (3-16)$$

また、管摩擦係数の実験値と異なり、Sample C の Nusselt 数の実験値は、溶液状態・スラリー状態ともに、管径による大きな差異が認められなかった。Fig. 3-8 の通り、管径 8 mm と 13 mm の条件では、高 Reynolds 数領域において Sample C の管摩擦係数の値が横ばいになる現象が確認されたものの、溶液状態・スラリー状態ともに、いずれの管径においても、Sample C の管摩擦係数の値は Blasius の式 ( $f_s = 0.0791Re_s^{-0.25}$ ) による計算値を下回った。管径 8 mm と 13 mm では、前節の考察の通り、壁面せん断応力の増大による界面活性剤の集合構造の破壊が示唆されるものの、抵抗低減効果は完全には消失しておらず、一部の集合構造が残存しているものと考えられる。従って、本研究の測定範囲においては、いずれの管径でも界面活性剤による流れの層流化が維持されており、流れの様相に大きな差異が生じていないと

予想される。その結果、Newton 流体の場合と同様に、Reynolds 数に対する Sample C の Nusselt 数のプロットも、管径に依らず、同様の变化傾向と値を示したものと考えられる。

### 3-3-3. 熱搬送効率

溶液状態・スラリー状態の各試料の Reynolds 数に対し、Colburn の j-factor,  $j_s$  を管摩擦係数  $f_s$  で除した値 ( $j_s/f_s$ ) をプロットしたものを Fig. 3-11 に示す。比較のため、添加物を加えていない溶液状態の試料の物性値を用い、Blasius の式と Dittus-Boelter から計算した  $j_s/f_s$  も記載している。本研究では、各試料の Reynolds 数に対する Nusselt 数のプロット (Fig. 3-10) に対して対数近似を行うことで両者の関係式を導出した (Fig. 3-12–3.14)。そして、各試料の Reynolds 数に対する管摩擦係数のプロット (Fig. 3-8) から、管摩擦係数の実験値に対応する Reynolds 数を抽出し、これらを前述の Reynolds 数と Nusselt 数の関係の近似式に代入することで、各管摩擦係数に対応した Nusselt 数を導出した。更に、式(3-11)から、各管摩擦係数に対応した j ファクターの値を求め、対応する管摩擦係数の値で除することで  $j_s/f_s$  の値を算出している。

まず、溶液状態の Sample A の  $j_s/f_s$  は、Blasius の式と Dittus-Boelter の式から導出した値と概ね一致している。一方、スラリー状態の Sample A の  $j_s/f_s$  は、Blasius の式と Dittus-Boelter の式から導出した値よりも大きな値を示している。これは、Sample A の相変化に伴う温度保持性によって Nusselt 数が増加したことに起因する。一方、PVA のみを添加している Sample B では、溶液状態・スラリー状態ともに、 $j_s/f_s$  の値が Sample A よりも小さくなった。これは、PVA の添加によって Nusselt 数が減少したことに起因する。続いて、界面活性剤と PVA の双方を添加した Sample C では、管径毎に  $j_s/f_s$  の値が大きく変化している。これは、界面活性剤の抵抗低減効果が管径毎に異なるためである。また、溶液状態・スラリー状態ともに、Sample C の  $j_s/f_s$  の値は、Reynolds 数の増加とともに増加する傾向を示した。これは、界面活性剤の抵抗低減効果により、Reynolds 数の増加とともに管摩擦係数が減少していることに対応している。管径 8 mm と 13 mm の条件では、 $j_s/f_s$  の値は、Blasius の式と Dittus-Boelter の式から導出した値を上回った後、抵抗低減剤の管径効果の消失に伴って横ばい、減少に転じている。一方、管径 25 mm の条件では、 $j_s/f_s$  の値が Blasius の式と Dittus-Boelter の式から導出した値を下回っているものの、管径 8 mm および 13 mm の条件と異なり Reynolds 数の増加とともに増え続けている。これは、本研究における Reynolds 数の範囲にて、界面活性剤の抵抗低減効果の消失点が観測されていないことに起因する。抵抗低減効果の消失点は、より高い Reynolds 数の領域で観測されるものと予想され、 $j_s/f_s$  の値は、消失点に対応する Reynolds 数に到達するまでは増加し続けるものと考えられる。これらの結果は、界面活性剤と PVA を添加した Sample C では、界面活性剤の抵抗低減効果が発現する領域において、熱搬送の効率が高いことを示している。

### 3-3-4. 相変化挙動

Fig. 3-15 に、界面活性剤と安定剤を添加した Sample C を溶液状態でシェルアンドチューブ式熱交換器に通じた際の、Sample C と冷却水の熱交換器入口・出口温度の測定結果を示す。また、これらの図には、Sample C の放熱量（顕熱分） $q_a$  (kW) と冷却水による抜熱量  $q_w$  (kW) も記載している。

まず、Sample C の線流速が  $0.41 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  の条件では、 $t = 200 \text{ s}$  付近で冷却水の投入を開始している。冷却水の投入開始に伴って溶液状態の Sample C は冷却され、再び熱交換器入口に到達するため、Sample C の熱交換器入口温度は時間経過とともに単調に減少している。 $t = 430\text{--}590 \text{ s}$  の領域において、Sample C の放熱量  $q_a$  と冷却水による抜熱量  $q_w$  はほぼ同じ値となっている。この結果は、 $t = 430\text{--}590 \text{ s}$  の時間帯において、溶液状態の Sample C が熱交換器内で相変化を起こしていないことを示している。ところが、 $t = 590\text{--}650 \text{ s}$  の時間帯において、Sample C の熱交換器入口温度が  $53.4^\circ\text{C}$  から  $52.2^\circ\text{C}$  に低下しているにも関わらず、Sample C の熱交換器出口温度は  $47.7^\circ\text{C}$  付近で横ばいとなっている。その結果、冷却水による抜熱量  $q_w$  には大きな変化がないのに対し、Sample C の顕熱放熱量  $q_a$  は急激に低下している。これらの結果は、溶液状態の Sample C が、熱交換器内で相変化していることを示している。Sample C の顕熱放熱量  $q_a$  と冷却水による抜熱量  $q_w$  の差は、Sample C の潜熱放熱量に対応するものと考えられる。なお、35 wt%濃度のアンモニウムミョウバン水和物スラリーの相転移点は  $51^\circ\text{C}$ <sup>1)</sup>であるため、溶液状態の Sample C は  $3.3^\circ\text{C}$  程度過冷却しているものと考えられる。続いて、 $t = 660\text{--}710 \text{ s}$  の時間帯において、Sample C の熱交換器入口温度  $T_{a, in}(t)$  がほぼ横ばい ( $t = 660 \text{ s}$  にて  $52.1^\circ\text{C}$ ,  $t = 710 \text{ s}$  にて  $51.7^\circ\text{C}$ ) となっている。また、 $t = 650 \text{ s}$  付近を境に、Sample C の熱交換器出口温度  $T_{a, out}(t + t_{a, pass})$  が、横ばいの状態から減少に転じている。まず、Sample C の熱交換器入口温度がほぼ横ばいとなったのは、Sample C の温度低下に伴い、熱交換器前段のタンク内でも Sample C の相変化が生じ、相変化に伴う温度保持性の発現したことに起因するものと考えられる。一方、Sample C の熱交換器出口温度が横ばいから減少に転じたのは、前述の通り、Sample C が熱交換器到達前に相変化を起こし潜熱を放熱しているため、熱交換器通過中に溶液状態からスラリー状態への相変化が完了したことが原因であると考えられる。スラリー状態の Sample C が冷却水からの抜熱により温度低下したことにより、Sample C の熱交換器出口温度に変化が生じたものと考えられる。 $t = 650 \text{ s}$  付近にて Sample C の熱交換器出口温度が減少したのに伴い、Sample C の顕熱放熱量  $q_a$  と冷却水による抜熱量  $q_w$  の差、すなわち、Sample C の潜熱放熱量も減少に転じている。最終的に、 $t = 740 \text{ s}$  以降、Sample C の顕熱放熱量  $q_a$  と冷却水による抜熱量  $q_w$  は再びほぼ同じ値になっている。これは Sample C が全量スラリー状態への変化し、スラリー状態の Sample C と冷却水との間の顕熱の授受に転じたことを示している。

Fig. 3-15 の通り、Sample C の線流速が  $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  と  $0.09 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  の条件においても、上記と同様の挙動が観測された。いずれの条件でも Sample C が熱交換器内で相変化し潜熱を放出した一方、過冷却現象が発生することが明らかになった。

続いて、Sample C の過冷却度、Sample C の顕熱放出量  $q_a$  と水による抜熱量  $q_w$  の差の最大値、および前記最大値に対応する  $q_w$  の値を、Sample C の線流速に対してプロットしたものを Fig. 3-16 に示す。一連の試験の結果、Sample C の線流速が小さな値であるほど、Sample C の過冷却度が大きくなることが判明した。本研究で設定した Sample C の線流速は、 $0.09 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.41 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  の 3 条件であったが、このうち線流速が  $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  のときに、Sample C の顕熱放出量  $q_a$  と冷却水による抜熱量  $q_w$  の差が最大値 (3.08 kW) を示した。前記の差は、Sample C と冷却水の熱交換器通過中の放熱ロスを無視すると、Sample C の単位時間あたりの潜熱放熱量に相当する。すなわち、前記の差が最大値であるとき、Sample C の単位時間あたりの潜熱放熱量も最大値を示す。また、前記の差が冷却水による抜熱量  $q_w$  (11.67 kW) に占める割合は 24.6%であった。Sample C の線流速が速いほど、Sample C がシェルアンドチューブ式熱交換器を通過するのに要する時間は短くなる。その結果、Sample C の相変化が十分に進んでいない段階で、Sample C が熱交換器出口に到達してしまい、十分な潜熱回収ができない状況が想定される。一方、前述の通り、Sample C の線流速が遅いほど過冷却度が大きくなり、冷却水による潜熱回収量低下の要因になる。以上のことから、Sample C の潜熱放出量が最大となる線流速が存在すると予想され、本研究での 3 つの線流速の条件のうち、2 番目に速い線流速 ( $0.16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) にて Sample C の潜熱放出量が最も大きくなったのも、前述の要因に起因するものであると考えられる。従って、潜熱輸送媒体の熱交換器の設計にあたっては、線流速の低い条件では過冷却現象の防止、線流速の速い条件では伝熱性能あるいは伝熱面積の向上が課題であると考えられる。

#### 3-4. まとめ

本研究では、界面活性剤および PVA を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーを調整し、配管搬送試験装置を用いて溶液状態・スラリー状態での流動・伝熱特性、管径効果、および、相変化挙動を評価した。これらの評価により、以下の結果と考察を得た。

1. 界面活性剤の抵抗低減効果は、アンモニウムミョウバンの相変化、PVA の添加、管径の変化によっては阻害されなかった。ただし、管径は界面活性剤の抵抗低減効果に対して影響を及ぼし、管径毎に溶液・スラリーの Reynolds 数に対する管摩擦係数の値が変化した。
2. PVA の添加により、溶液・スラリーの Nusselt 数がわずかに減少した。また、界面活性剤と PVA を添加した溶液・スラリーの Nusselt 数は、界面活性剤を添加していないものと比較して小さくなった。界面活性剤による流れの層流化が原因と考えられる。
3. Colburn の j-factor と管摩擦係数の比  $j_s/f_s$  を用いてアンモニウムミョウバン水和物スラリーの熱搬送効率を評価した結果、界面活性剤と PVA を添加した条件では、抵抗低減効果の発生から消失に至るまでの間、 $j_s/f_s$  の値が Reynolds の増加とともに単調に増加し、界面活性剤を添加しない条件よりも熱搬送効率が高いことが判明した。

4. シェルアンドチューブ式熱交換器を用いて、界面活性剤と PVA を添加したアンモニウムミョウバン水和物溶液の相変化挙動を評価した結果、溶液の線流速が遅いほど過冷却度が大きくなることが判明した。また、溶液の潜熱放出量が最大となる線流速が存在することが示唆された。

これらの結果から、界面活性剤と PVA を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーについて、結晶粒子の凝集・沈降を防止しつつ、抵抗低減効果により熱搬送の効率を向上できる可能性があり、50°C 以上の温度帯での潜熱輸送に有望であると結論づけた。一方、熱交換器の設計においては、過冷却現象の防止などの課題解決が必要である。今後、溶液・スラリーの流動・伝熱特性の理論モデル構築に向けた取り組みを進め、熱交換器の設計と試作評価、および、配管搬送システムの大型化検討を進めていく。



## Nomenclature

$c_{ps}$	specific heat of ammonia alum hydrate solution without any additives ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$c_{pw}$	specific heat of water ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$D_i$	inner diameter of the inner tube (m)
$D_o$	outer diameter of the inner tube (m)
$D_x$	inner diameter of the outer tube (m)
$D_h$	hydraulic diameter of the pass of cooling water (m)
$f_s$	friction coefficients of the hydrate solutions and slurries (-)
$h_i$	heat transfer coefficient between the hydrate slurry/solution and the inner wall of the inner tube ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )
$h_o$	heat transfer coefficient between the outer wall of the inner tube and cooling water ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )
$j_s$	Colburn's j-factor (-)
$K$	overall heat transfer coefficient between the hydrate slurry/solution and cooling water ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )
$L$	inner tube length (m)
$Nu_s$	Nusselt numbers of the hydrate solutions/slurries (-)
$Nu_w$	Nusselt numbers of water (-)
$Pr_s$	Prandtl number of ammonia alum hydrate solution without any additives (-)
$Pr_w$	Prandtl number of water (-)
$q$	the amount of the exchanged heat between the hydrate solutions/slurries and cooling water (W)
$q_a$	exchanged sensible heat by the hydrate solution with the surfactant and PVA (kW)
$q_w$	exchanged sensible heat by the cooling water (kW)
$Q_w$	flow rate of water ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )
$Q_a(t)$	flow rate of Sample C ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )
$Q_w(t)$	flow rate of the cooling water ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )
$Re_s$	Reynolds number of the hydrate solutions and slurries (-)
$Re_w$	Reynolds number of water (-)
$t$	time (s)
$T_{a, in}(t)$	inlet temperature of Sample C (K)
$T_{w, in}(t)$	inlet temperature of the cooling water (K)
$T_{a, out}(t)$	outlet temperature of Sample C (K)
$T_{w, out}(t)$	outlet temperature of the cooling water (K)
$t_{a, pass}$	the time it takes for Sample C solution to pass the heat exchanger (s)
$t_{w, pass}$	the time it takes for the cooling water to pass the heat exchanger (s)

$U_m$	mean linear velocity of the hydrate solutions and slurries with/without additives ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$U_o$	mean linear velocity of water ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\Delta P$	pressure loss of the hydrate solutions and slurries with/without additives (Pa)
$\Delta T_w$	temperature change of the cooling water passing through the heat exchanger (K)
$\Delta T_{LM}$	logarithmic-mean temperature difference between the hydrate slurry/solution and cooling water (K)
$\eta_s$	viscosity of the hydrate solutions without any additives ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\lambda_p$	thermal conductivity of the tube ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\lambda_s$	thermal conductivity of the solution without any additives ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\lambda_w$	thermal conductivity of water ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\rho_w$	density of water ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\rho_s$	density of the hydrate solution without any additives ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\tau_R$	wall shear stress (Pa)

Table 3-1 Sample table

Sample	Ammonia alum hydrate	Surfactant	PVA
A	○		
B	○		○
C	○	○	○

Table 3-2 Dimensions of double pipe heat exchangers

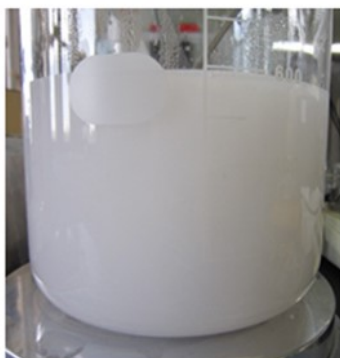
Inner diameter of inner tube, $D_i$	Outer diameter of inner tube, $D_o$	Inner diameter of outer tube, $D_x$	Inner tube length, $L$
0.008 m	0.013 m	0.020 m	1.8 m
0.013 m	0.018 m	0.025 m	2.0 m
0.025 m	0.032 m	0.040 m	2.5 m

Table 3-3 Physical parameters of ammonia alum hydrate solution at 60°C

$\rho_s$ (kg·m <sup>-3</sup> )	$\eta_s$ (Pa·s)	$\lambda_s$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_{ps}$ (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
$1.150 \times 10^3$	$1.603 \times 10^{-3}$	0.3416	$4.143 \times 10^3$

Table 3-4 Dimensions of the shell-and-tube type heat exchanger.

Inner diameter of the inner tubes	Outer diameter of the inner tubes	Number of passes	Number of the inner tubes in each pass	Tube length in each pass	Inner diameter of the shell
14.5 mm	15.9 mm	4	8	2 m	158.2 mm

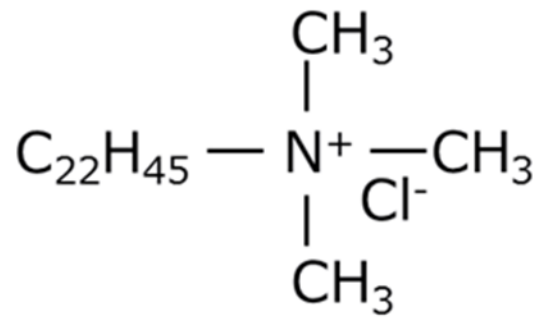


**Slurry**

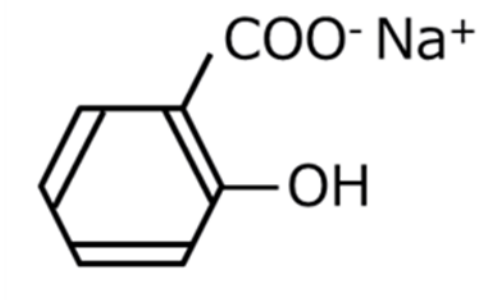


**Solution**

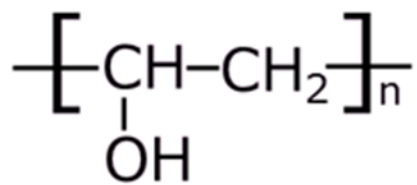
**Fig. 3-1 Ammonia alum hydrate slurry and solution with additives**



塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム (リポカード 22-80)



サリチル酸ナトリウム



ポリビニルアルコール

Fig. 3-2 Structural formulas of the additives



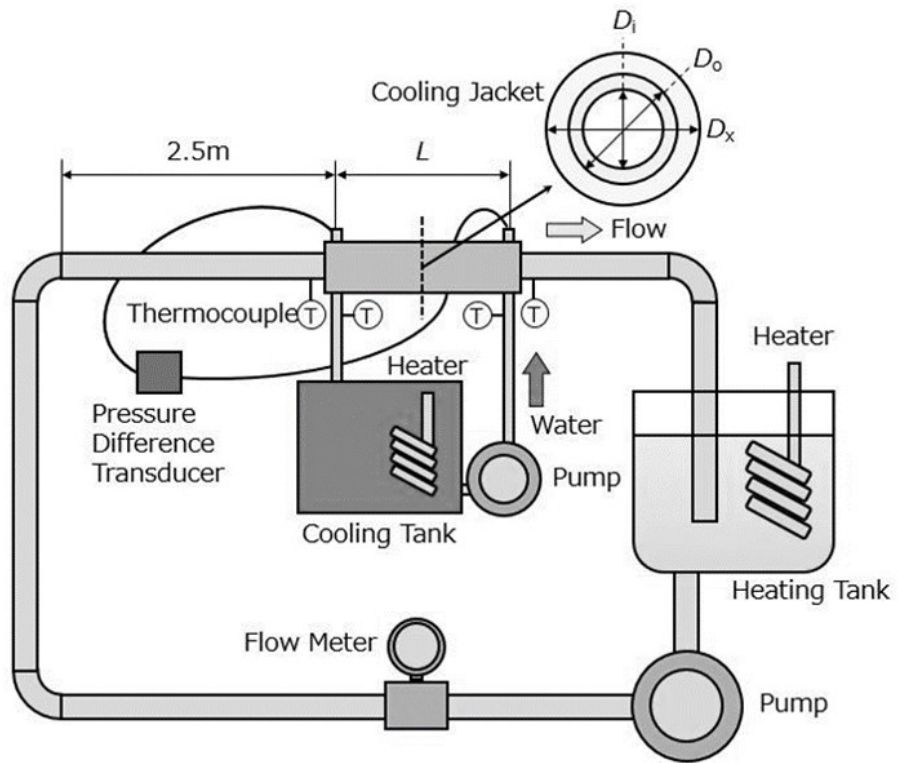


Fig. 3-3 Experimental apparatus



Fig. 3-4 Pictures of the pipe flow systems with double pipe heat exchangers

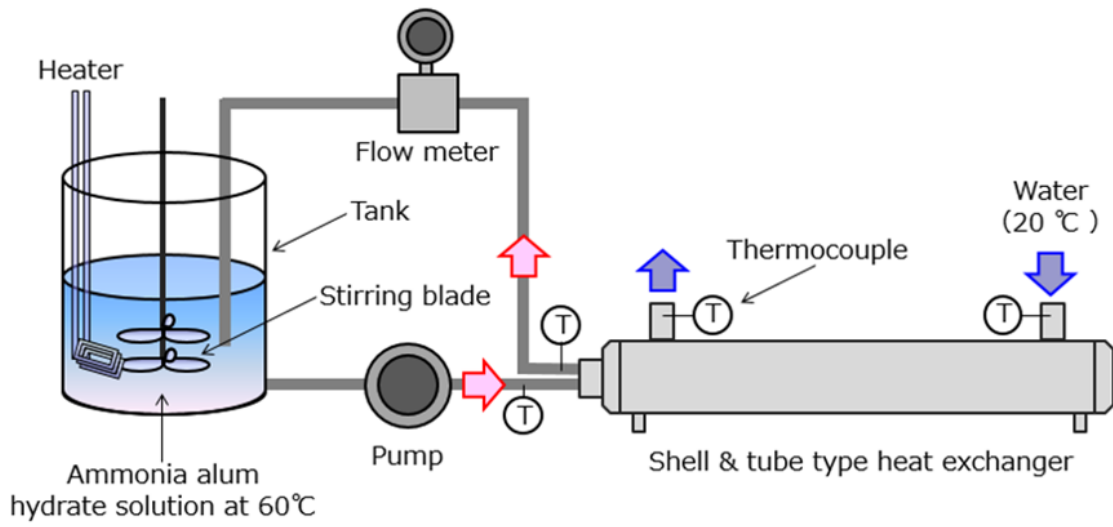


Fig. 3-5 Experimental apparatus



Fig. 3-6 Preparation of ammonia alum hydrate slurry in the tank

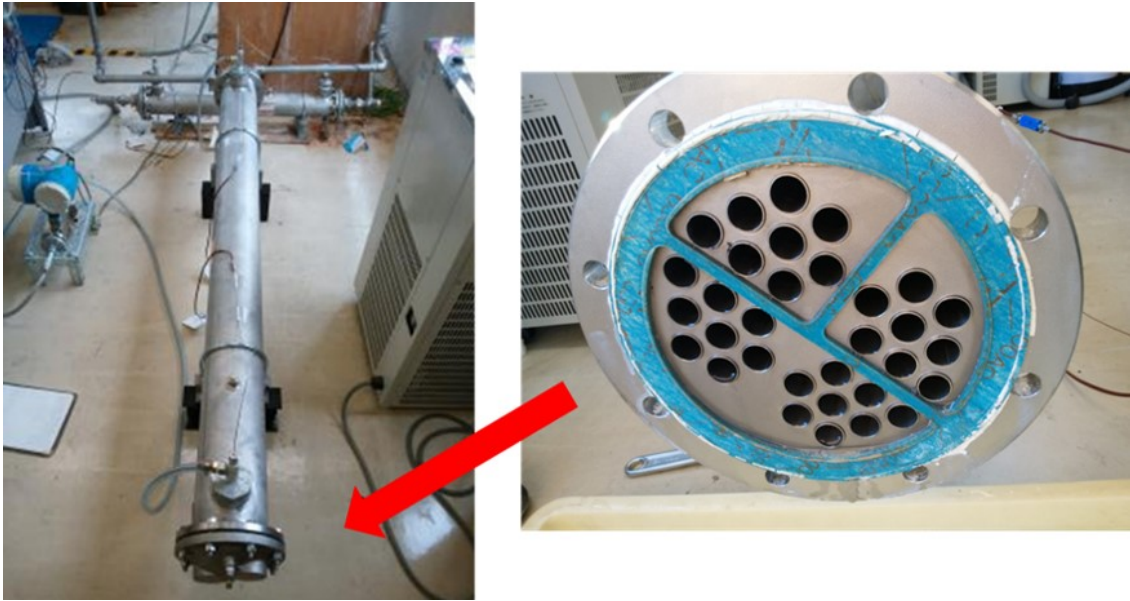


Fig. 3-7 Pictures of the shell-and-tube type heat exchanger

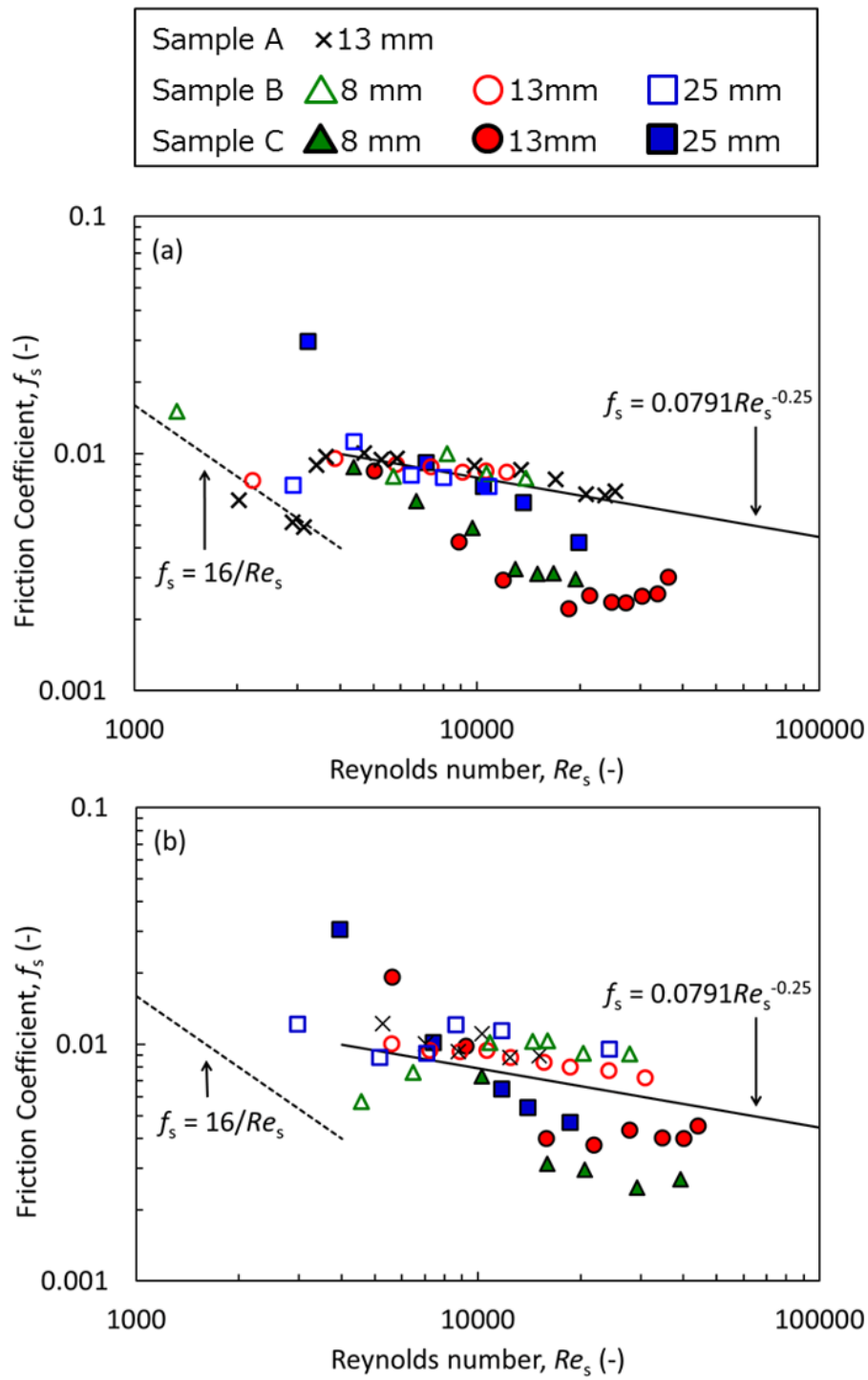


Fig. 3-8 Friction coefficients of ammonia alum hydrate solutions (a) and slurries (b)

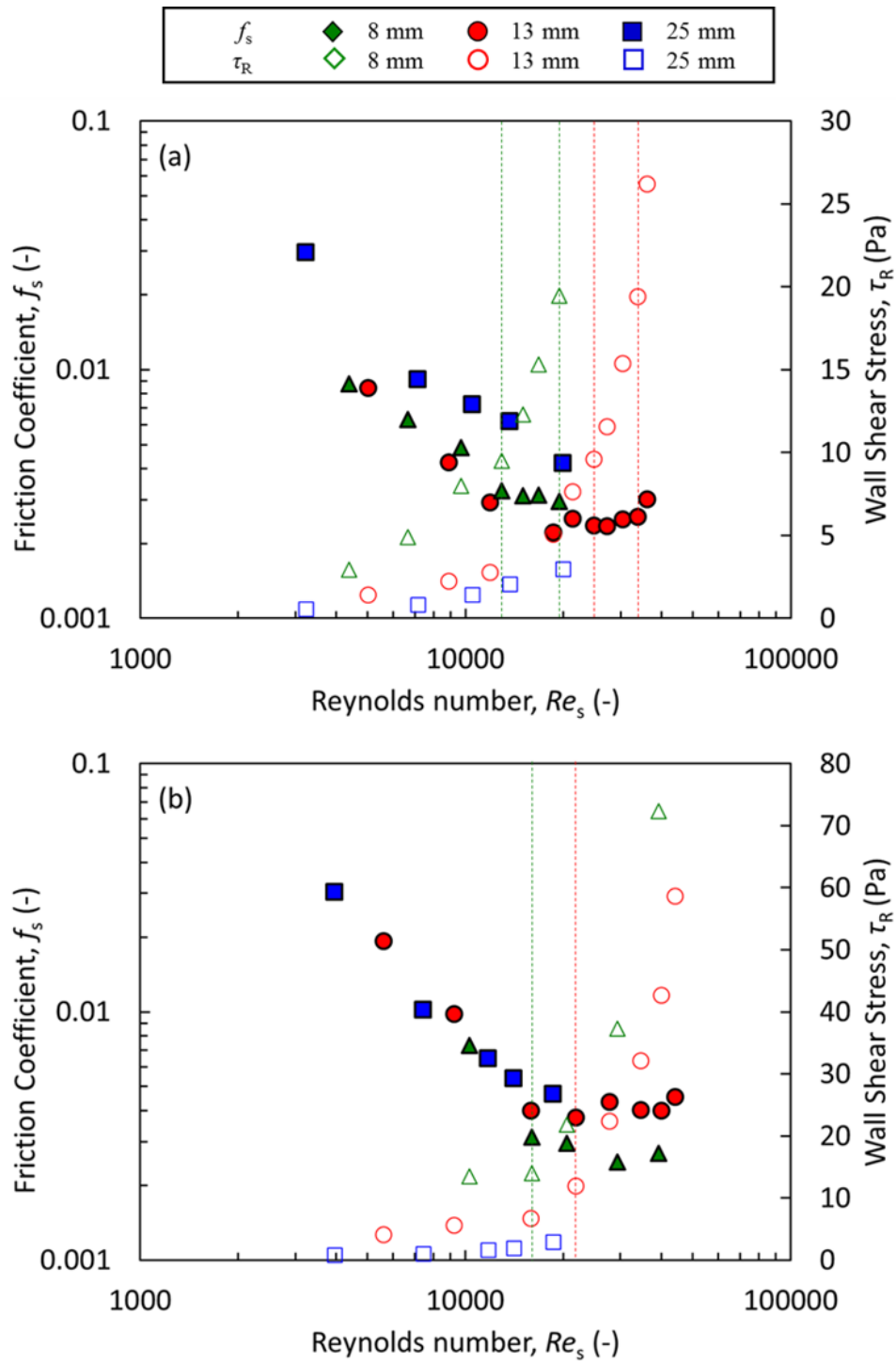


Fig. 3-9 Friction coefficients and wall shear stress of the Sample C solution (a) and slurry (b)

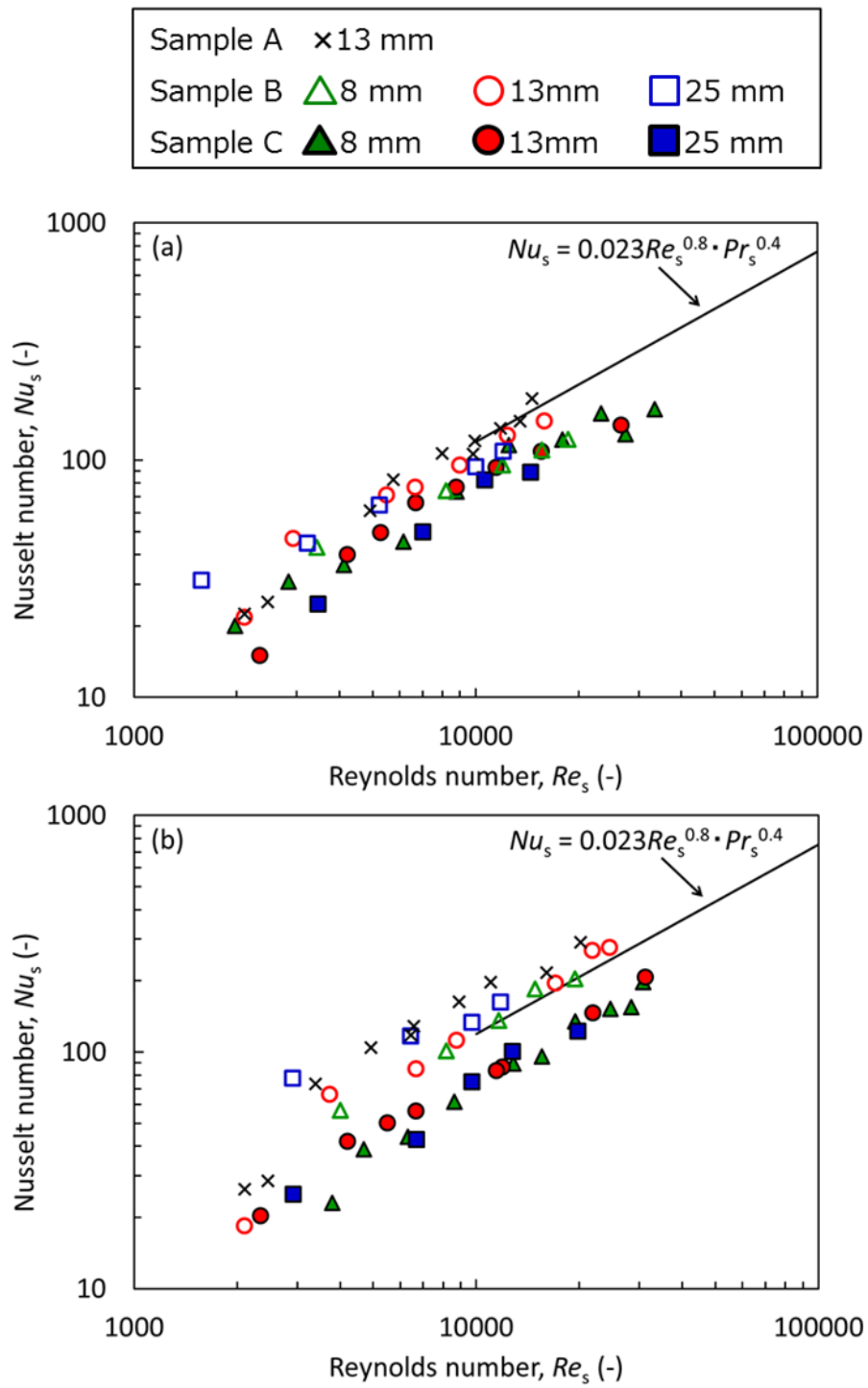


Fig. 3-10 Nusselt numbers of ammonia alum hydrate solutions (a) and slurries (b)



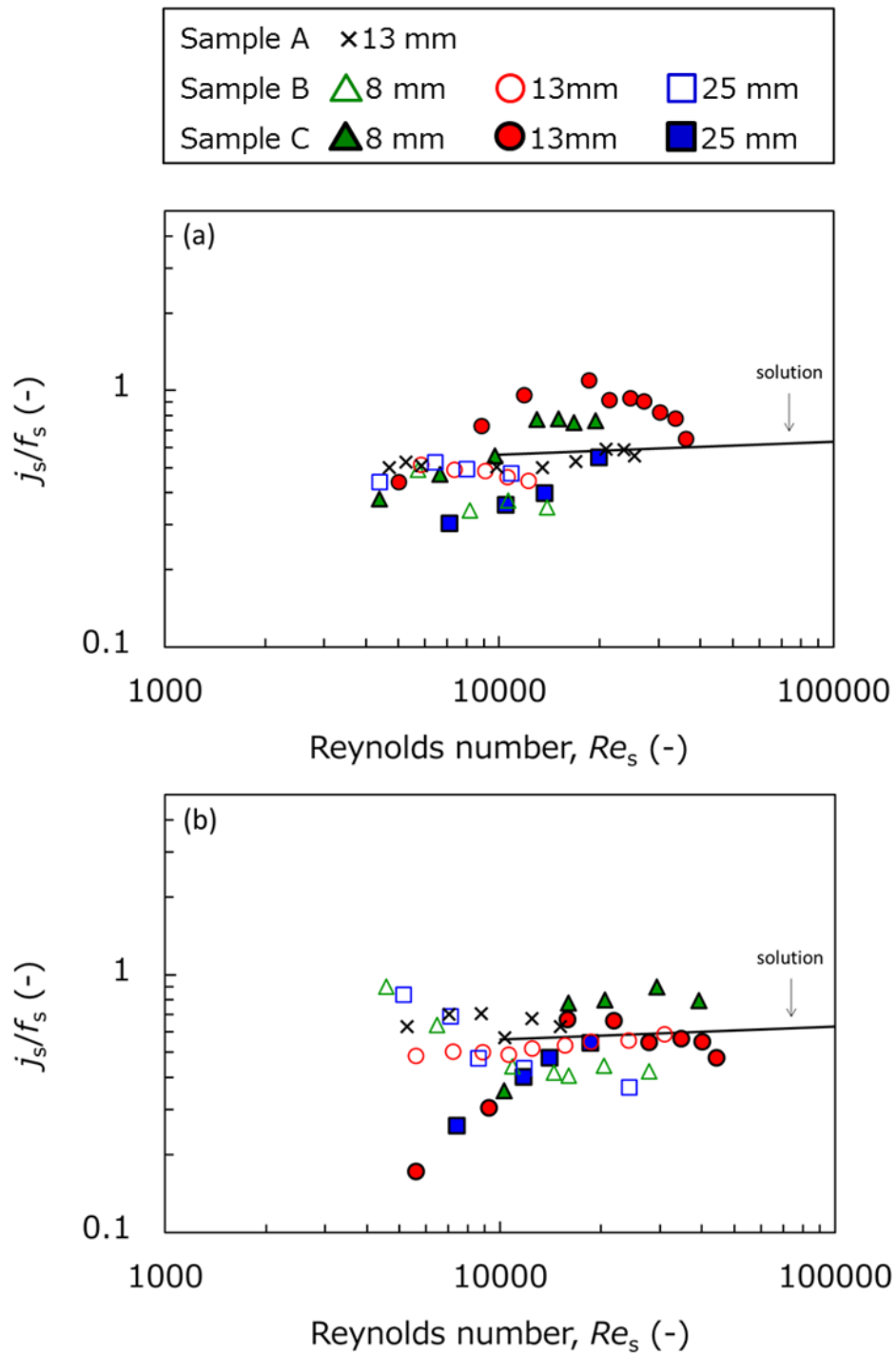


Fig. 3-11 Colburn's  $j$ -factor of ammonia alum hydrate solutions (a) and slurries (b) divided by their friction coefficients

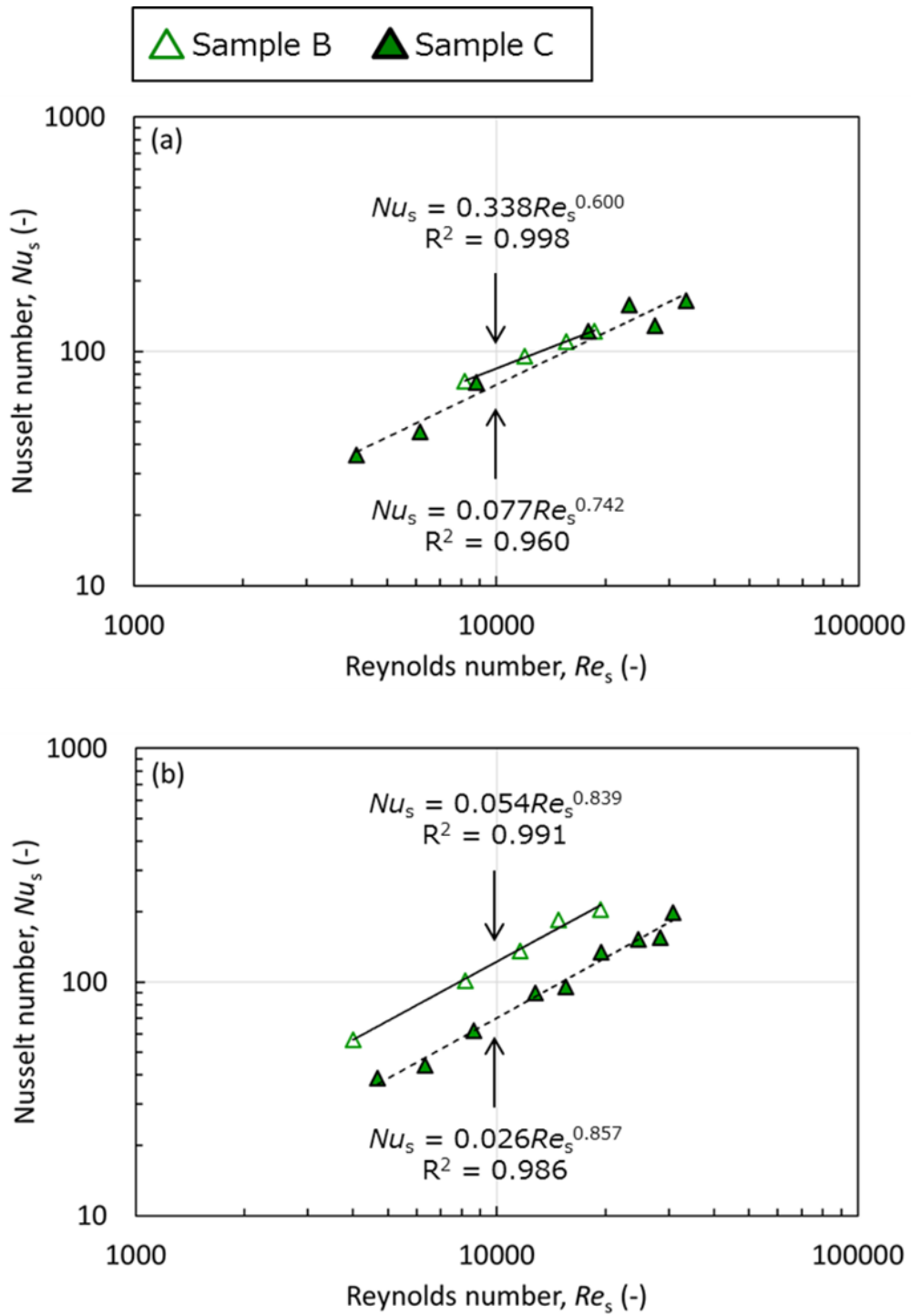


Fig. 3-12 Nusselt numbers of the sample solutions (a) and slurries (b) ( $D_i = 8$  mm)

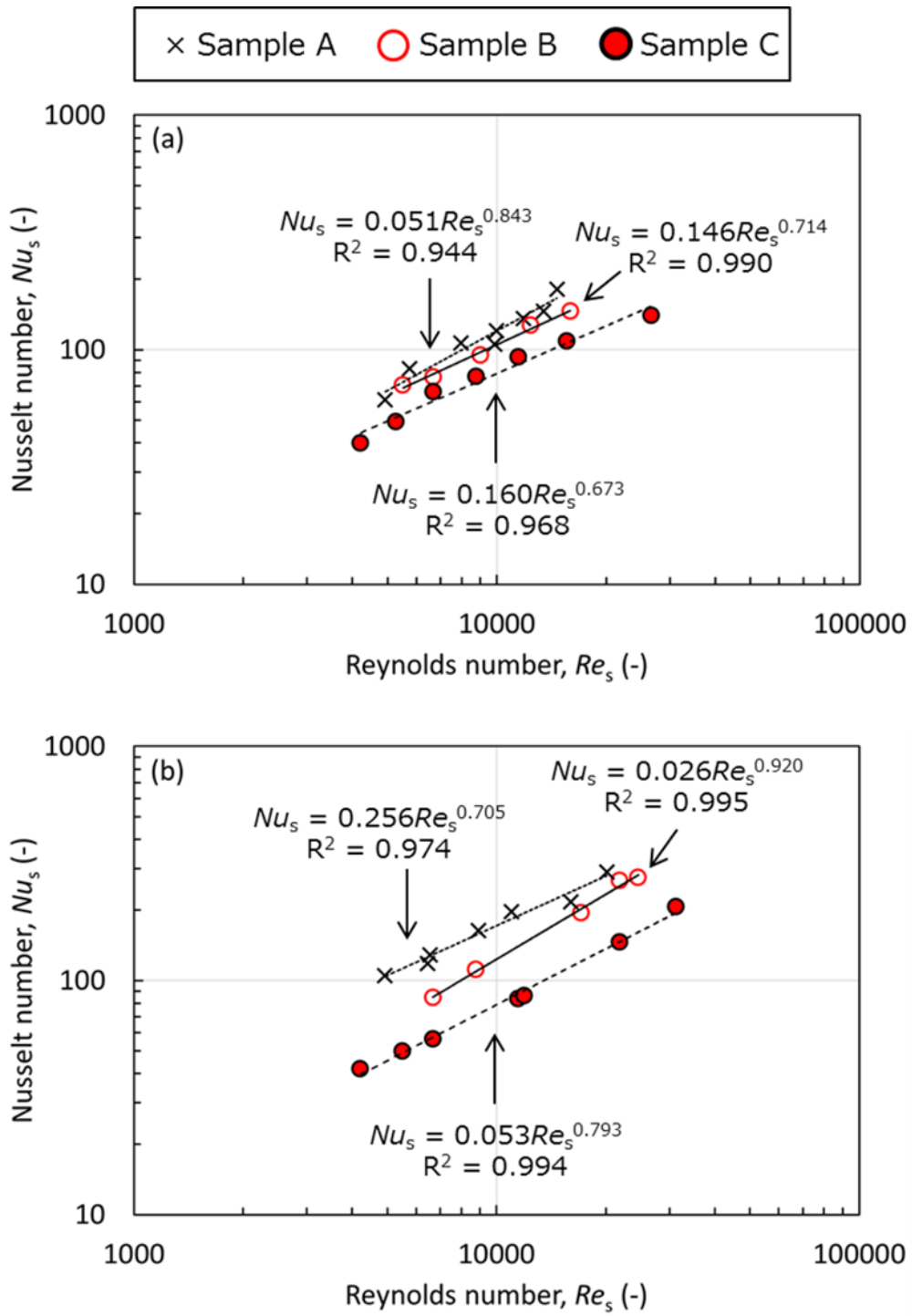


Fig. 3-13 Nusselt numbers of the sample solutions (a) and slurries (b) ( $D_i = 13$  mm)

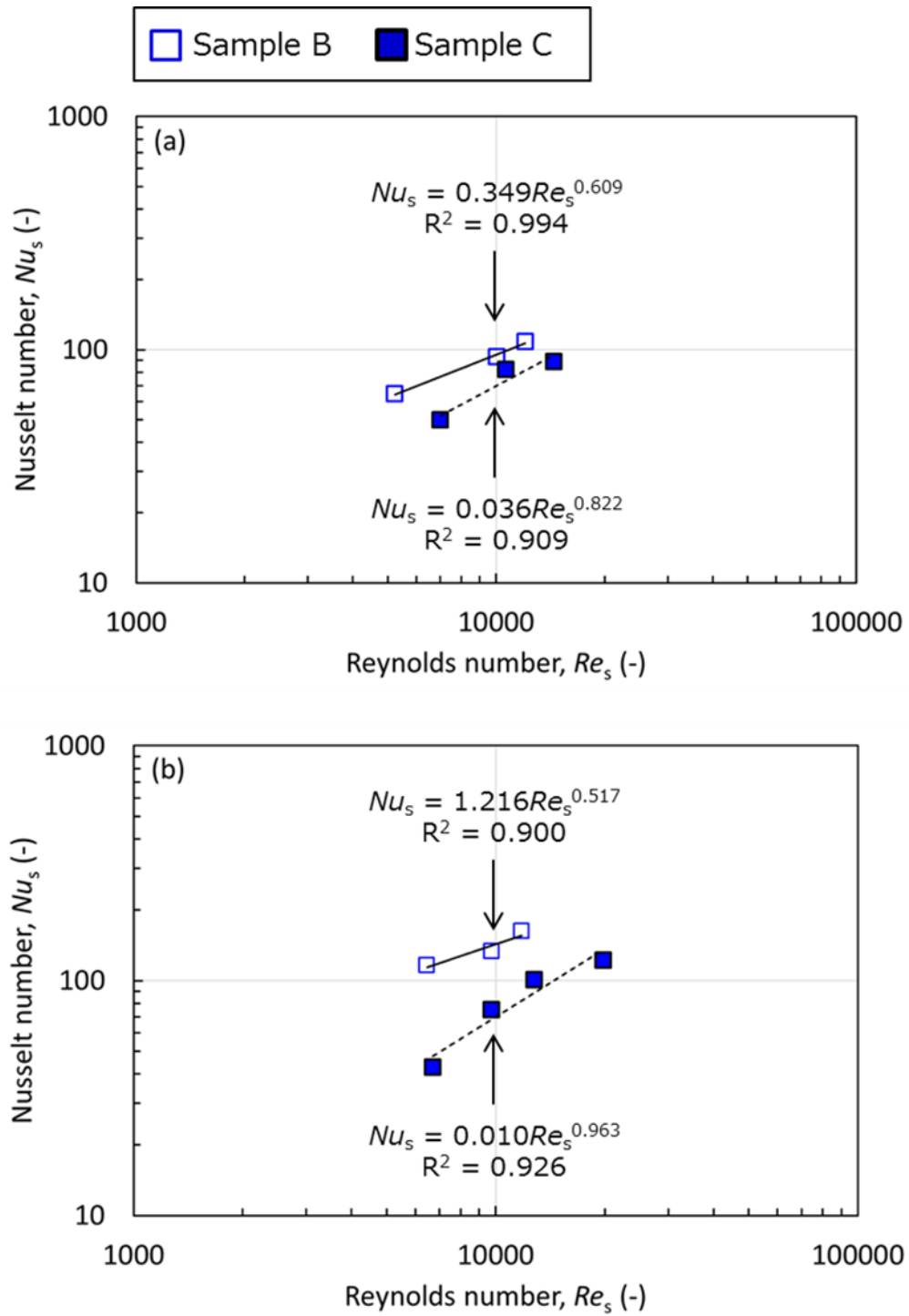


Fig. 3-14 Nusselt numbers of the sample solutions (a) and slurries (b) ( $D_i = 25$  mm)

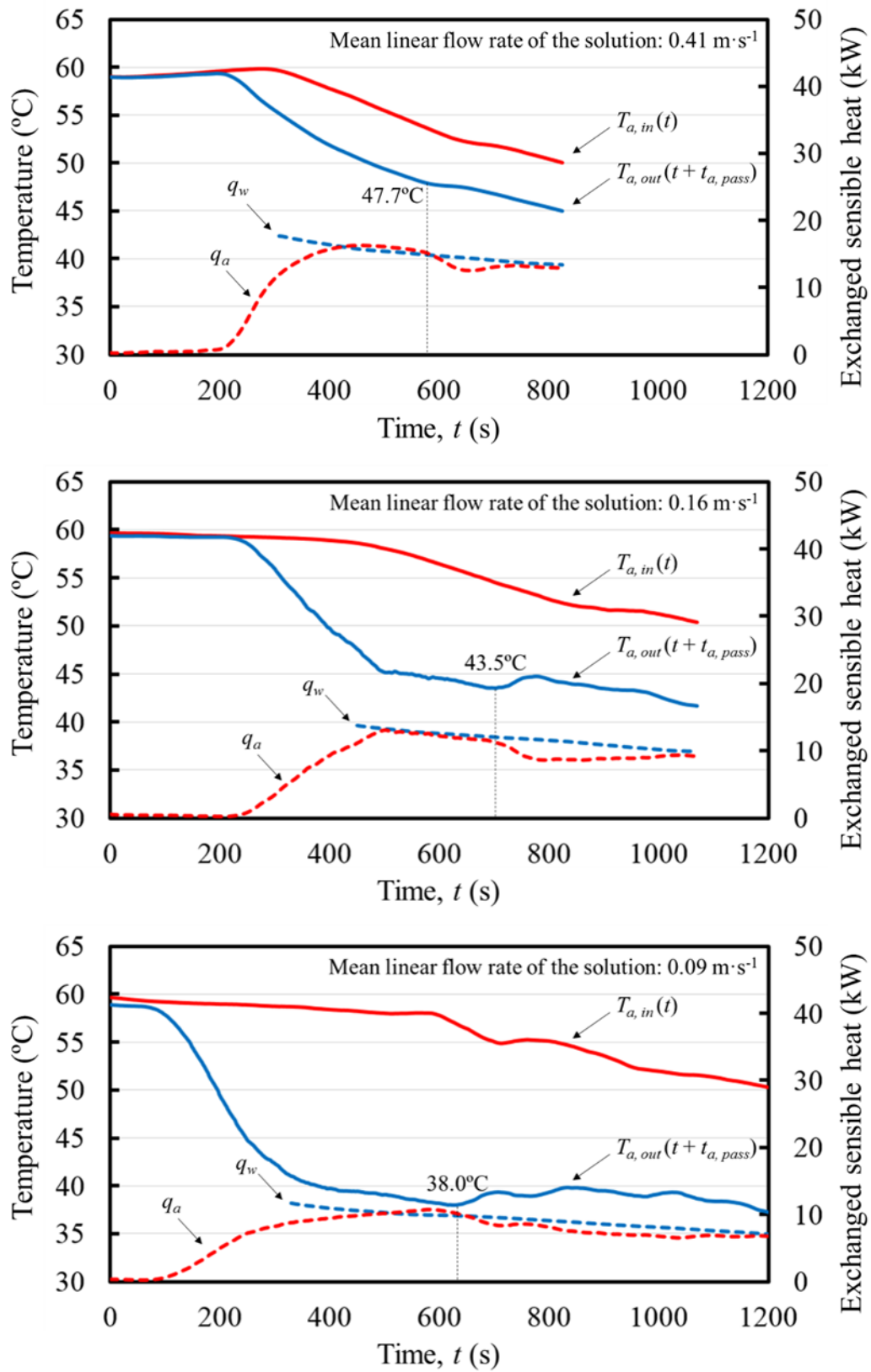


Fig. 3-15 Measurement results of the temperature of Sample C solution and exchanged sensible heat

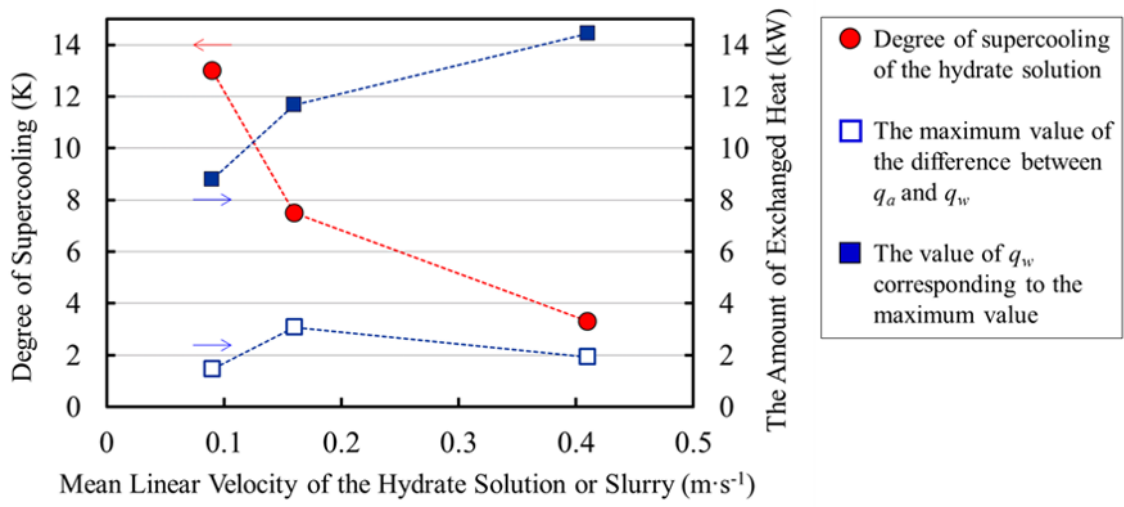


Fig. 3-16 Plots of the degree of supercooling and the amount of exchanged heat

## 参考文献

- 1) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami, T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries," *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
- 2) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T. and Fudaba T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonia Alum Hydrate Slurry Treated with Surfactants," *J. Chem. Eng. Japan*, 45(2), pp. 136-141, (2012).
- 3) Hidema, R., Tano, T., Suzuki, H., Fujii, M., Komoda, Y. and Toyoda T., "Phase Separation Characteristics of Ammonium Alum Hydrates with Poly Vinyl Alcohol," *J. Chem. Eng. Japan*, 47(2), pp. 169-174, (2014).
- 4) Toyoda T., Hidema R., Suzuki H. and Komoda Y., "Crystal Growth and Viscosity Behaviors of Ammonium Alum Hydrate Solution with PVA in Shear Flow," *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 42(4), pp. 219-226, (2014).
- 5) Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y. and Suzuki, H., "Ammonium Alum Hydrate Slurries with Surfactants and Polyvinyl Alcohol as a Latent Heat Transportation Material for High Temperature," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 124, pp. 1334-1346, (2018).
- 6) White, A., "Flow Characteristics of Complex Soap Systems," *Nature*, 214, pp. 585-586, (1967).
- 7) Ohlendorf, D., Interhal, W. And Hoffmann, H., "Surfactant systems for drag reduction: physico-chemical properties and rheological behavior," *Rheol. Acta*, 25(5), pp. 468-486, (1986).

## 第四章

### アンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性予測モデルの検討

#### 4-1. 緒言

ここまで述べてきた通り、抵抗低減剤と安定剤を添加した潜熱蓄熱材スラリーは、熱搬送媒体として有望である。しかし、相変化や抵抗低減効果を伴う現象の複雑さのため、これらの流動・伝熱特性を予測理論モデルは未だに確立されていない。

これまでに、希薄濃度の界面活性剤水溶液に関しては、抵抗低減効果を記述するモデルが種々提案されてきた。例として、Virk は、界面活性剤の物性値に依存しない最大抵抗低減漸近線 (Eq. 4-1, Fig. 4-1) を提案している<sup>1)</sup>。ここで、 $f(-)$ は界面活性剤水溶液の管摩擦係数、 $Re(-)$ は Reynolds 数である。

$$f^{-\frac{1}{2}} = 19.0 \log_{10} Re f^{-\frac{1}{2}} - 32.4 \quad (4-1)$$

また、Seyer と Metzner は、modified thickened sublayer model を提案している<sup>2)</sup>。このモデルでは、希薄界面活性剤水溶液の流速が乱流コアと層流の粘性底層により構成され、最大抵抗低減漸近線は Newtonian Prandtl-Kármán relation と同じ傾きを有する。これに対し、Mizushina と Usui は、Van Driest 型減衰関数モデルに似た減衰関数モデルを提案し、抵抗低減効果を良好に再現することを示した (Fig. 4-2)<sup>3),4)</sup>。同モデルによる流動解析結果は、Reynolds 数の大きな領域では Seyer-Metzner モデルに似た挙動を示し、Reynolds 数の小さな領域では、Virk モデルに似た挙動を示す。Mizushina と Usui が提案した粘弾性減衰関数モデルの詳細については次節で述べる。

抵抗低減剤や安定剤を加えた潜熱蓄熱材スラリーによる潜熱輸送システムは、現時点では研究室規模に留まっている。システムを段階的に大型化し、ビル空調や地域冷暖房などの用途に向けて実用化を図っていくためには、上記添加剤を加えた潜熱蓄熱材スラリーの流動・伝熱特性を記述する理論モデルが必要不可欠である。本研究では、抵抗低減剤として界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーについて、Mizushina と Usui が提案した粘弾性減衰関数モデルを基に流動特性の再現を試みた。

#### 4-2. 実験方法

##### 4-2-1. 試料

硫酸アルミニウムアンモニウム 12 水和物 (アンモニウムミョウバン:  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) の粉末と水を混合し、アンモニウムミョウバンの重量濃度が 35 wt% のスラリーを調整した。アンモニウムミョウバン単体は  $2.51 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  の融解潜熱を有する。これに対し、重量濃度 35 wt% のアンモニウムミョウバン水和物スラリーでは、 $51^\circ\text{C}$  にて相転移を起こす。この



とき、アンモニウムミョウバンの一部は水に溶解しており、相変化を起こすのは試料全体の 12 wt%である<sup>5)</sup>。前記のアンモニウムミョウバン水和物スラリーを加熱して 60°C 溶液状態とした後、抵抗低減用カチオン性界面活性剤として、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム ( $C_{22}H_{45}N(CH_3)_3Cl$ , ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製, 商品名リポカード 22-80) を 2000 ppm, 対イオン供給源として, サリチル酸ナトリウム ( $C_6H_5COONa$ ) を 1200 ppm 添加した。界面活性剤を添加した前記試料を Sample A とする。更に, Sample A に対し, 結晶粒子の沈降防止用安定剤としてポリビニルアルコール (完全けん化型, 重合度 500) を 1000 ppm 添加した試料 (Sample B) を調整し, 後述の通り, 両者の流動特性を比較した。Table 4-1 に Sample A と B の組成を示す。

#### 4-2-2. 流動実験

試料 (Sample A および B) の流動特性を評価するため, Fig. 4-3 の通り配管搬送試験装置を構築した。ハンドヒータを取り付けたタンク内にて, 60°C 溶液または 50°C スラリーを調整し, 二重管式熱交換器から成るテストパイプの内管にポンプ搬送した。テストパイプ前段には 2.5 m の助走区間を設けた。タンクとテストパイプの材質はステンレス鋼製, その他の搬送配管は耐熱ポリエチレン製である。ポンプが伏虎金属工業製のラジアルベーンポンプ (RC-40NH2-MGA) を使用し, インバータ制御でポンプ回転数を制御し, 試料流量を調整した。テストパイプの両端に圧力トランスデューサ (VARIDYNE 社製 DP15-32-N3S4A (フルスケール 14 kPa), DP15-40-N3S4A (フルスケール 86 kPa), DP15-48-N3S4A (フルスケール 860 kPa) を試料の圧力損失の大きさに応じて使い分け) を設置し, 試料がテストパイプ内管を通過する際の圧力損失を実測した。圧力トランスデューサの測定誤差は前記フルスケールの $\pm 0.25\%$ である。テストパイプ通過中の試料の温度変化を防ぐため, 二重管式熱交換器の外管に試料と同温の温水を流した。試料の流量は流路上に設けた電磁流量計 (横河電機製 AXF025G-D1ATIT-BJ11-01A) を用いて実測した。電磁流量計の測定誤差は $\pm 0.5\%$ と見積もられる。

本研究では, 管径が界面活性剤の抵抗低減効果に及ぼす影響を評価するため, 内管の直径が異なる 3 種類の二重管式熱交換器を準備し, それぞれの熱交換器から成るテストパイプに試料を通じた際の圧力損失を比較した。Table 4-2 に本研究で使用した二重管式熱交換器の寸法を示す。ここで,  $D_i$  (m)は内管内径,  $D_o$  (m)は内管外形,  $D_x$  (m)は外管内径,  $L$  (m)は管長である。

上記の測定結果に基づき, 式(4-2)と(4-3)の通り, 試料の Reynolds 数  $Re_s$  (-)と管摩擦係数  $f_s$  (-)を計算した。ここで,  $Re_s$  (-)と  $f_s$  (-)はともに添加剤を加えていない溶液状態の試料の物性値を用いて計算しており,  $\rho_s$  ( $kg \cdot m^{-3}$ )と  $\eta_s$  ( $Pa \cdot s$ )はそれぞれ当該溶液の密度と粘度である。本研究では, Hidema らの実験結果<sup>6)</sup>に基づき,  $\rho_s = 1150$ ,  $\eta_s = 1.603 \times 10^{-3}$ とした。また,  $U_m$  ( $m \cdot s^{-1}$ )と  $\Delta P$  (Pa)は, それぞれ添加剤を加えた試料の平均線流速と圧力損失である。これまでに報告されてきた希薄界面活性剤水溶液における抵抗低減効果に関しては, 溶媒である水の

Reynolds 数に対して希薄界面活性剤水溶液の管摩擦係数をプロットすることが慣例となっている<sup>7)</sup>。これは、希薄界面活性剤水溶液の流れの複雑さにより、流速の実測値からせん断速度を決定することが困難であることと、前記のプロットにより、Newton 流体の管摩擦係数との比較を行うことにより、界面活性剤による抵抗低減効果の大小を議論できることに起因する。本研究における試料についても、同様に界面活性剤による抵抗低減効果を議論するため、 $f_s$  の計算結果を  $Re_s$  の計算結果に対してプロットした。

$$Re_s = \frac{\rho_s U_m D_i}{\eta_s} \quad (4-2)$$

$$f_s = \frac{D_i}{L} \Delta P \left( \frac{1}{2} \rho_s U_m^2 \right)^{-1} \quad (4-3)$$

#### 4-2-3. 流動特性の予測モデル

Suzuki らと Hidema らは、カチオン性界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物の溶液およびスラリーが粘弾性を示すことを報告している<sup>6),8)</sup>。本研究では、界面活性剤を添加した試料 (Sample A) のシアニング性を再現するため、式(4-4)に示す修正 Bird-Carreau モデルを適用した。ここで、 $\eta$  (Pa·s)、 $\eta_0$  (Pa·s)、 $\eta_\infty$  (Pa·s)は、それぞれ溶液状態の Sample A の見かけ粘度、ゼロせん断粘度、および、無限大粘度である。また、 $t$  (s)、 $\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>)、 $n(-)$ は、それぞれ時定数、溶液状態の Sample A のせん断速度、および、べき指数である。更に、前記のゼロせん断粘度  $\eta_0$  と無限大粘度  $\eta_\infty$  について温度変化と相変化の影響を考慮するため、両者に対して、式(4-5)・(4-6)の通り Arrhenius 型の温度補正と Einstein の粘度式による補正を施している。ここで、 $\eta_{0,333.15}$  (Pa·s)と  $\eta_{\infty,333.15}$  (Pa·s)は、それぞれ 60°C 溶液状態の Sample A のゼロせん断粘度と無限大粘度である。また、 $A$  (K)と  $B$  (K)は温度補正係数、 $T$  (K)は Sample A の温度である。更に、 $\phi$  (-) は Sample A における固相の体積分率である。溶液状態の Sample A では  $\phi = 0$  となる。一方、スラリー状態 Sample A では、アンモニウムミョウバン単体の結晶の密度 ( $1.64 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>5)</sup>、添加剤を加えていない 35 wt%濃度のアンモニウムミョウバン溶液の密度 ( $1.150 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )<sup>6)</sup>および 51°C にて相変化するアンモニウムミョウバンの重量分率 (0.12) に基づき<sup>5)</sup>、 $\phi = 0.0841$  とした。なお、本研究で検討した流動特性予測モデルでは、スラリー状態における固相と界面活性剤の間の相互作用は無視しており、界面活性剤の粘度特性の温度依存性が相変化の前後で変化しないとの仮定から、溶液状態・スラリー状態ともに共通の係数にて Arrhenius 型の温度補正を施している。

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + (t\dot{\gamma})^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} + \eta_\infty \quad (4-4)$$

$$\eta_0 = (1+2.5\varphi)\eta_{0,333.15} \exp\left\{A\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right\} \quad (4-5)$$

$$\eta_\infty = (1+2.5\varphi)\eta_{\infty,333.15} \exp\left\{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right\} \quad (4-6)$$

Mizushina らと Usui らは、希薄界面活性剤溶液における流動抵抗低減を記述するモデルとして、式(4-7)の通り、粘弾性減衰関数モデルを提案している<sup>3),4)</sup>。ここで、 $\varepsilon_M$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )と  $\nu_w$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )は、それぞれ渦拡散率と壁面動粘度である。また、 $u^+(-)$ は、式(4-8)で定義される摩擦速度  $u^*$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )によって、線流速  $u(-)$ を無次元化したものである(式(4-9))。ここで、 $\tau_w$  ( $\text{Pa}$ )と  $\rho$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )は、それぞれ壁面せん断応力と密度である。 $y^+(-)$ は、 $\nu_w/u^*$ によって、管壁からの距離  $y(-)$ を無次元化したものである(式(4-10))。

$$\frac{\varepsilon_M}{\nu_w} = \Gamma^+ F^2 \frac{du^+}{dy^+} \quad (4-7)$$

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad (4-8)$$

$$u^+ = \frac{u}{u^*} \quad (4-9)$$

$$y^+ = \frac{u^* y}{\nu_w} \quad (4-10)$$

式(4-7)の  $\Gamma^+(-)$ は、式(4-11)で定義される Nikuradse の混合距離である。ここで、 $R^+(-)$ は、 $\nu_w/u^*$ によって、管半径  $R(-)$ を無次元化したものである(式(4-12))。

$$\Gamma^+ = 0.4y^+ - 0.44\frac{y^{+2}}{R^+} + 0.24\frac{y^{+3}}{R^{+2}} - 0.06\frac{y^{+4}}{R^{+3}} \quad (4-11)$$

$$R^+ = \frac{u^* R}{\nu_w} \quad (4-12)$$

また、 $F(-)$ は、Mizushina と Usui が提案した減衰関数であり、van-Driest 型減衰関数<sup>9)</sup>を修正

したものである (式(4-13)). ここで,  $\alpha (-)$ は式(4-14)で定義される無次元定数である.

$$F = 1 - \exp \left[ -\frac{y^+}{26} \sqrt{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 1}} \right] \quad (4-13)$$

$$\alpha = \frac{2\lambda}{v_w} \left( \frac{u^*}{26} \right)^2 \quad (4-14)$$

式(4-14)の  $\lambda (s)$  は, 式(4-15)および(4-16)により定義される緩和時間である. ここで,  $\dot{\gamma}_w (s^{-1})$ は壁面せん断速度,  $K (-)$ は比例定数である.

$$\lambda = 4.9 \left( \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right)^{-0.63} \quad (4-15)$$

$$\frac{d\dot{\gamma}}{dt} = K \frac{\dot{\gamma}_w}{D_i/u^*} \quad (4-16)$$

せん断応力  $\tau (Pa)$ は, 式(4-17)の無次元方程式により導出される. ここで,  $\nu (m^2 \cdot s^{-1})$ は動粘度である. また, 円管内におけるせん断応力の分布は直線的であり, 式(4-18)で表される.

$$\frac{\tau}{\tau_w} = \frac{\nu}{v_w} \frac{du^+}{dy^+} + \frac{\varepsilon_M}{v_w} \frac{du^+}{dy^+} \quad (4-17)$$

$$\frac{\tau}{\tau_w} = 1 - \frac{y^+}{R^+} \quad (4-18)$$

式(4-9)と(4-10)で定義される  $u^+$ と  $y^+$ を用い, せん断速度  $\dot{\gamma} (s^{-1})$ は, 式(4-19)のように記述できる. 更に, 式(4-4)の修正 Bird-Carreau model は, 式(4-20)のように記述できる. ここで,  $t^+ (-)$ は, 式(4-21)の通り, 時定数  $t$ を無次元化したものである.

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dy} = \frac{u^{*2}}{v_w} \frac{du^+}{dy^+} \quad (4-19)$$

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + \left( t^+ \frac{du^+}{dy^+} \right)^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} + \eta_\infty \quad (4-20)$$

$$t^+ = \frac{u^{*2}}{v_w} t \quad (4-21)$$

式(4-7), (4-17), (4-18)および(4-20)から, 下記方程式が得られる.

$$\left[ \frac{\eta_0/\rho}{v_w} \left\{ 1 + \left( t^+ \frac{du^+}{dy^+} \right)^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\eta_\infty/\rho}{v_w} \frac{du^+}{dy^+} + t^{+2} F^2 \left( \frac{du^+}{dy^+} \right)^2 - 1 + \frac{y^+}{R^+} \right] = 0 \quad (4-22)$$

本研究では, 次の手順に従い, 溶液状態およびスラリー状態の **Sample A** の管摩擦係数を計算した. まず, Newton-Raphson 法および二分法を用いて, 各  $y^+$  の値の毎に, 式(4-22)の方程式を  $du^+/dy^+$  について解いた. このとき, 相対残差が 0.000001 を下回り, かつ, 相対誤差が 0.0001 を下回った時点で解が収束したと判定した. 次に,  $du^+/dy^+$  の管断面分布から, 式(4-23)より各  $y^+$  に対する  $u^+$  の分布を求めた.

$$u^+ = \int_0^{y^+} \left( \frac{du^+}{dy^+} \right) dy^+ \quad (4-23)$$

続いて, 線流速  $u^+$  の管断面分布から, 式(4-24)より, 平均線流速  $U_m$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) を求めた.

$$U_m = \frac{2}{R^+} \int_0^{R^+} u^+ \left( 1 - \frac{y^+}{R^+} \right) dy^+ \quad (4-24)$$

なお, 式(4-23)と(4-24)の積分計算には合成シンプソン法を用いた. 最後に, 溶液基準の管摩擦係数  $f_s$  (-) と Reynolds 数  $Re_s$  (-) を, それぞれ式(4-2)と(4-25)より計算した. 流動実験結果の整理と同様に, Reynolds 数  $Re_s$  に対する管摩擦係数  $f_s$  のプロットを作成した.

$$f_s = \frac{\tau_w}{\rho_s U_m^2 / 2} \quad (4-25)$$

また, 比較のため, スラリー状態の **Sample A** の管摩擦係数について, スラリーを Bingham 流体および擬塑性流体と仮定したモデルでの計算も行った. これらの仮定は, 氷スラリーや TBAB 水和物スラリーの流動特性の予測計算に活用されている<sup>10)-13)</sup>.

まず, Bingham 流体のモデルは式(4-26)で表される. ここで,  $\tau_{yield}$  (Pa), および,  $\eta_B$  (Pa·s) は, それぞれ Bingham 流体の降伏応力, および, 粘度である. Bingham 流体の管摩擦係数  $f_B$  (-) について, 層流域では Buckingham-Reiner の式が提唱されている (式(4-27))<sup>14)</sup>. ここで,

$Re_B(-)$ は, Bingham 流体のレイノルズ数であり, 式(4-28)により定義される.  $He(-)$ は, Bingham 流体の Hedström 数 (式(4-29)) である. 更に, 式(4-28)の Buckingham-Reiner の式は, 式(4-30)の通り陽関数の形で表される<sup>15)</sup>. また, 乱流域におけるべき乗則流体の管摩擦係数について, Dodge-Metzner の式が提唱されている (式(4-31))<sup>16)</sup>. ここで,  $n_B(-)$ は定数であり, Bingham 流体の場合には  $n_B = 1$  が適用される.

$$\tau = \tau_{\text{yield}} + \eta_B \dot{\gamma} \quad (4-26)$$

$$f_B = \frac{16}{Re_B} \left[ 1 + \frac{He}{6Re_B} - \frac{64}{3} \left( \frac{He^4}{f_B^3 Re_B^7} \right) \right] \quad (4-27)$$

$$Re_B = \frac{\rho U_m D_i}{\eta_B} \quad (4-28)$$

$$He = \frac{D_i^2 \rho \tau_{\text{yield}}}{\eta_B^2} \quad (4-29)$$

$$f_B = \frac{16}{Re_B} + \frac{10.67 + 0.1414(He/Re_B)^{1.143}}{4Re_B[1 + 0.0149(He/Re_B)^{1.16}]} \left( \frac{He}{Re_B} \right) \quad (4-30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f_B}} = \frac{4}{n_B^{0.75}} \log_{10} \left( Re_B f_B^{\frac{2-n_B}{2}} \right) - \frac{0.4}{n_B^{1.2}} \quad (4-31)$$

次に, 擬塑性流体のモデルにおいて, 壁面せん断速度  $\dot{\gamma}_w$  ( $s^{-1}$ )は, 式(4-32)の通り表される<sup>13), 17)</sup>. ここで,  $n'(-)$ は, 式(4-33)で定義される係数である.  $n'$ がせん断速度に依らず一定値を示す場合, 流体はべき乗則流体として取り扱われる. また,  $n' < 1$  である場合, 流体は擬塑性流体に分類される. 更に, 式(4-33)を積分することにより, 壁面せん断応力  $\tau_w$  (Pa)は, 係数  $K'$  (Pa·s)と  $n'(-)$ を用い, 式(4-34)の通りで表される. そして, 低 Reynolds 数の領域では, 擬塑性流体の管摩擦係数  $f_p(-)$ は, 式(4-35)により算出することができる.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \left( \frac{8U_m}{D_i} \right) + \frac{n'}{4} \left( \frac{8U_m}{D_i} \right) \quad (4-32)$$

$$n' = \frac{d \left( \ln \frac{8U_m}{D_i} \right)}{d \left( \ln \frac{D_i \Delta P}{4L} \right)} \quad (4-33)$$

$$\tau_w = K \left( \frac{8U_m}{D_i} \right)^{n'} \quad (4-34)$$

$$f_p = \frac{8^{n'+1} K U_m^{n'-2}}{4\rho D_i^{n'}} \quad (4-35)$$

### 4-3. 結果と考察

#### 4-3-1. 修正 Bird-Carreau モデルによるフィッティング結果

界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物の溶液およびスラリー (Sample A) について、Hidema らによる粘度測定結果<sup>6)</sup>、および、本研究の修正 Bird-Carreau モデルによるフィッティングの結果を Fig. 4-4 に示す。溶液とスラリーの双方について、粘度測定結果は、修正 Bird-Carreau モデルによって良好に再現されている。Table 4-3 に、粘度測定結果に対する最小二乗法で決定した、修正 Bird-Carreau モデルの各パラメータの値を示す。また、式(4-36)に、決定した値を代入した修正 Bird-Carreau モデルを示す。

$$\begin{aligned} \eta = & 2.944 \times 10^{-2} \times (1+2.5\varphi) \{1 + (0.1468\dot{\gamma})^2\}^{\frac{0.1938-1}{2}} \exp \left\{ 9.840 \times 10^3 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{333.15} \right) \right\} \\ & + 1.688 \times 10^{-3} \times (1+2.5\varphi) \exp \left\{ 6.400 \times 10^3 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{333.15} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4-36)$$

式(4-26)に示した通り、修正 Bird-Carreau モデルにおける 2 つの温度補正係数は値が大きく異なる。この結果は、Usui らがカチオン性界面活性剤 (塩化オレイルビスヒドロキシエチルメチルアンモニウム (C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Cl), ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製, 商品名リポソカード O/12) の希薄水溶液の粘度に対して実施した、修正 Bird-Carreau モデルによるフィッティングの結果と同じである<sup>18)</sup>。Usui らは、ゼロせん断粘度  $\eta_0$  がエソカード O/12 の棒状ミセル構造の絡み合いに強く影響を受けること、無限大粘度  $\eta_\infty$  が水と同などの値を示すこと、および、これらの構造的な違いが、2 つの温度補正係数の値が大きく異なる原因であることを指摘している。本研究で使用したカチオン性界面活性剤 (塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム (C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl), ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製, 商品名リポカード 22-80) は、リポソカード O/12 と同じ第 4 級アルキルアンモニウム塩である (Fig. 4-5)。従って、本研究の修正 Bird-Carreau モデルにおいて、2 つ温度補正係数が大きく異なる値を示した原因も、せん断速度の有無によりリポカード 22-80 が異なる構造を有することに起因すると考えられる。

### 4-3-2. 流動特性の測定結果

Fig. 4-6 に、添加剤を加えたアンモニウムミョウバン水和物の溶液およびスラリー (Sample A および B) について、管摩擦係数を測定した結果を示す。界面活性剤のみを添加した Sample A では、管摩擦係数のプロットが、層流における理論値 ( $f_s = 16/Re_s$ ) よりも高 Reynolds 数側にシフトし、大きい値を示している。これは、Fig. 4-4 に示した通り、せん断速度が低くなるほど Sample A の粘度が高くなることに起因する。また、管径に依らず、Sample A の管摩擦係数は、Reynolds 数の高い領域において、乱流における理論値 (Blasius の式  $f_s = 0.0791Re_s^{-0.25}$ ) よりも小さい値を示した。これらの結果は、界面活性剤の棒状ミセル構造の形成と配列に起因する抵抗低減効果が、アンモニウムミョウバン水和物の相変化により阻害されないことを示している。また、Newton 流体の場合と異なり、Sample A の管摩擦係数は、界面活性剤の抵抗低減効果の消失に至るまで管径毎に異なる値を示し、1つの共通の直線あるいは曲線上にプロットすることができなかった。このような管径効果は希薄濃度の界面活性剤水溶液でも報告されており<sup>18), 19)</sup>、Sample A の溶液・スラリーにおいても同様に発現することが明らかになった。

界面活性剤と PVA を添加した Sample B は、Sample A と類似した管摩擦係数のプロットを示した。これらの結果は、PVA が界面活性剤の抵抗低減効果を阻害せず、管径効果にも影響を及ぼさないことを示している。また、全ての管径において、溶液状態の Sample B の管摩擦係数は、溶液状態の Sample A よりも大きな値を示した。PVA の添加に伴う粘度の上昇が原因と考えられる。一方、スラリー状態の Sample B の管摩擦係数は、スラリー状態の Sample A と同様の値を示した。この結果から、PVA 添加が粘度に及ぼす影響よりも、温度変化やアンモニウムミョウバンの相変化に伴う粒子生成が粘度に及ぼす影響の方が大きいものと考えられる。

### 4-3-3. 管摩擦係数の計算結果

本研究で用いた粘弾性減衰関数モデルでは、PVA 添加による影響を考慮していないため、管摩擦係数のモデル計算については、界面活性剤のみ添加した Sample A について実施した。式(4-16)の比例定数  $K$  は、実験結果と計算結果の比較により  $K = 0.00005$  とした。管摩擦係数のモデル計算結果を Fig. 4-7 に示す。比較のため、Virk の最大抵抗低減漸近線も Fig. 4-7 上に記載している。また、同じく比較のため、スラリーが Bingham 流体であると仮定した場合の管摩擦係数 (式(4-30), (4-31)) の計算結果、および、スラリーが擬塑性流体であると仮定した場合の管摩擦係数 (式(4-35)) の計算結果を Fig. 4-8, 4-9 に示す。なお、式(4-30)の Hedström 数、式(4-31)の  $K'$  (Pa·s) と  $n'$  (-) の値については、内径 8 mm におけるスラリーの管摩擦係数の実測値に対して最小二乗法を適用することで決定した。また、スラリーの粘度については、前節で述べた修正 Bird-Carreau モデルによるフィッティング結果に基づき、式(4-6)に Table 4-3 のパラメータを代入して決定した (0.003703 Pa·s)。



まず、60°C 溶液状態の Sample A について、モデル計算結果は、流動実験によって観測された抵抗低減効果と管径効果の双方を良好に再現できている。Reynolds 数が大きくなるにつれて、モデル計算結果は Virk の最大抵抗低減漸近線に近づき、管径 8 mm と 13 mm の条件では、実験にて観測された抵抗低減効果の消失点がモデル計算結果および Virk の漸近線と概ね一致した。なお、管径 25 mm の条件については、Reynolds 数の更に大きな流動条件下にて抵抗低減効果の消失点が観測されるものと予想される。

次に、Fig. 4-7(b)に示す通り、50°C スラリー状態の Sample A について、管摩擦係数の実験値は、抵抗低減効果の消失点を含めて Virk の漸近線を大きく上回った。これは、溶液状態からスラリー状態への相変化によってアンモニウムミョウバンの結晶粒子が生成し、Sample A の粘度が上昇していることに起因する。一方、本研究のモデルでは、抵抗低減効果と管径効果を概ね予測することができた。修正 Bird-Carreau モデルに対して行った Arrhenius 型の温度補正と Einstein の粘度式による補正が、計算精度の向上に寄与しているものと考えられる。

これに対して、スラリーを Bingham 流体と仮定し管摩擦係数を計算した結果は Fig. 4-8 に示す通りとなった。式(4-30)に基づく計算結果は、本研究のモデルと同様に、Reynolds 数に対する管摩擦係数のプロットが管径により異なる状況を再現することはできた。しかし、管径 8 mm と 13 mm の条件にて観測された、高 Reynolds 数領域において管摩擦係数の変化が小さくなる傾向を再現することができず、誤差が大きくなることが判明した。また、Dodge-Metzner の式による管摩擦係数の計算値は、実測値よりも過大になることが明らかになった。これは、界面活性剤の添加によってスラリーの流れが層流化しており、スラリーが乱流であるという仮定が実態と異なることに起因すると考えられる。

また、スラリーを擬塑性流体と仮定して管摩擦係数を計算した結果は、Fig. 4-9 に示す通りとなった。式(4-35)に基づく計算結果は、管径により管摩擦係数のプロットが変化する現象を再現できているものの、Bingham 流体と仮定した場合と同様に、高 Reynolds 数領域において管摩擦係数の変化が小さくなる傾向は再現できなかった。以上の比較結果から、本研究のモデルでは、Bingham 流体や擬塑性流体を仮定したモデルと異なり、高 Reynolds 数領域における管摩擦係数の予測にも適用できることが示唆された。

なお、本研究のモデルについて、管径 8 mm・13 mm での計算結果と異なり、管径 25 mm での管摩擦係数の計算結果は実測値よりも大きくなっている。誤差要因の 1 つとして、本研究では、溶液状態からスラリー状態への相変化が完了していると仮定して、スラリーの固体体積分率  $\phi$  (式(4-5)・(4-6)) を設定していることが挙げられる。前章で述べた通り、アンモニウムミョウバン水和物の溶液が流動条件下でも過冷却現象を起こすこと、および、管内線流速が低いほど過冷却度が大きくなることが判明している。従って、管径が大きく線流速が小さい条件では、過冷却現象の発生により  $\phi$  の設定値が実際よりも大きくなる可能性がある。また、本研究の配管搬送試験装置 (Fig. 4-3) では、試料が流路を循環し続けているため、試料がテストパイプを通過してから再びテストパイプに到達するまでの間の放熱ロス

が、 $\phi$  の値の変動要因となる。一方、前節で述べた通り、本研究の流動特性予測モデルでは、スラリー状態における固相と界面活性剤の間の相互作用は無視しているため、これも誤差要因の1つとして考えられる。

また、本研究では、スラリー状態の粘度計算において、結晶粒子の生成が粘度上昇の一因になることを Einstein の粘度式で表現しているが、Einstein の粘度式の適用にあたり、粒子が球体であり、粒子間相互作用がないものと仮定している。Einstein の粘度式を適用可能な固体体積分率  $\phi$  の値はおよそ 0.10 未満であり<sup>20)</sup>、値が大きくなるとほど固体粒子間相互作用や粒子形状の影響などを無視できなくなる。本研究のスラリーの固体体積分率は、 $\phi = 0.0841 < 0.10$  であるが、第五章で述べるように  $\phi$  の値が更に大きくなる場合には、Einstein の粘度式に基づく粘度の上昇度合は実際よりも過小評価になる。本研究のモデルでは、溶液状態の粘度に対して、Einstein の粘度式による補正と、Arrhenius 型の温度補正を乗じることでスラリー状態の粘度を計算している。従って、 $\phi$  の値の増加に伴い Einstein の粘度式による補正が過小になった場合、その分だけ Arrhenius 型の温度補正 (式(4-5)と(4-6)における係数 A と B の値) が過大になる。すなわち、各粘度上昇要因の寄与率に誤差を生じることになる。 $\phi$  の値が大きい場合には、例えば、Krieger と Dougherty が Mooney 式<sup>20)</sup>を修正し提案した K-D 式 (式(4-37))<sup>21)</sup>の適用が考えられ、更なる検討を要する。ここで、 $\eta_r (-)$  はスラリーの粘度を溶媒の粘度で除した相対粘度、 $K_e (-)$  は分散粒子の形状因子である。また、 $\phi_m (-)$  は分散粒子の最密充填体積分率であり、分散粒子の形状に依存する定数である。

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-K_e \phi_m} \quad (4-37)$$

#### 4-4. まとめ

本研究では、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性を評価し、粘弾性減衰関数モデルを用いて管摩擦係数の測定結果の再現を試みた。検討の結果、以下の知見を得た。

1. アンモニウムミョウバンの相変化および PVA の添加は、界面活性剤の抵抗低減効果を阻害せず、管径効果に影響を及ぼさない。
2. Arrhenius 型温度補正と Einstein の粘度式を修正 Bird-Carreau モデルに適用し、温度変化、および、相変化に伴う結晶粒子生成が粘度に及ぼす影響を考慮することにより、本研究で用いた粘弾性減衰関数モデルは、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物の溶液・スラリーにおける抵抗低減効果と管径効果を良好に再現した。

上述の結果より、粘弾性減衰関数モデルは、希薄濃度の界面活性剤溶液のみならず、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性予測にも適用でき、潜熱輸送システムの設計指針確立に向けて有用な手法であると結論付けた。今後は、モデルの更なる精度向上と伝熱特性予測モデルの確立に向けて取り組んでいく。

## Nomenclature

$A$	temperature correction coefficient (-)
$B$	temperature correction coefficient (-)
$D_i$	inner diameter of the inner tube (m)
$D_o$	outer diameter of the inner tube (m)
$D_x$	inner diameter of the outer tube (m)
$F$	viscoelastic damping factor (-)
$f_s$	friction coefficients of the hydrate solutions and slurries (-)
$f_B$	friction coefficients of Bingham fluid (-)
$f_P$	friction coefficients of Pseudoplastic Fluid (-)
$He$	Hedström number (-)
$K$	proportionality constant (-)
$K'$	proportionality constant (-)
$K_e$	coefficient depending on the particle shape (-)
$L$	inner tube length (m)
$l^+$	Nikuradse's mixing length for a Newtonian fluid (-)
$n$	power law index (-)
$n'$	power law index (-)
$n_B$	fluid behavior index (-)
$R^+$	pipe radius non-dimensionalized by $v_w/u^*$ (-)
$Re_B$	Reynolds number of Bingham fluid (-)
$Re_s$	Reynolds number of the hydrate solutions and slurries (-)
$t$	natural time (s)
$T$	temperature of the hydrate solution (K)
$t^+$	non-dimensionalized time constant (s)
$u^+$	longitudinal velocity non-dimensionalized by wall shear velocity (-)
$u^*$	wall shear velocity ( $m \cdot s^{-1}$ )
$U_m$	mean linear velocity of the hydrate solutions and slurries with/without additives ( $m \cdot s^{-1}$ )
$y^+$	distance from the pipe wall non-dimensionalized by $v_w/u^*$ (-)
$\dot{\gamma}$	shear rate ( $s^{-1}$ )
$\dot{\gamma}_w$	wall shear rate ( $s^{-1}$ )
$\Delta P$	pressure loss of the hydrate solutions and slurries with/without additives (Pa)
$\varepsilon_M$	eddy diffusivity ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$\eta$	viscosity (Pa·s)
$\eta_B$	viscosity of Bingham fluid (Pa·s)
$\eta_r$	relative viscosity (-)

$\eta_s$	viscosity of the hydrate solutions without any additives (Pa·s)
$\eta_0$	viscosity at zero shear rate (Pa·s)
$\eta_{0, 333.15}$	viscosity at zero shear rate at 60°C (Pa·s)
$\eta_\infty$	viscosity at infinite shear rate (Pa·s)
$\eta_{\infty, 333.15}$	viscosity at infinite shear rate at 60°C (Pa·s)
$\lambda$	relaxation time (s)
$\nu$	kinematic viscosity ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\nu_w$	kinematic viscosity at the pipe wall ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\rho$	density ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\rho_s$	density of the hydrate solution without any additives ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\tau$	shear stress (Pa)
$\tau_w$	wall shear stress (Pa)
$\tau_{\text{yield}}$	Yield stress (Pa)
$\varphi$	volume fraction of the hydrate particles (-)
$\varphi_m$	maximum packing volume fraction (-)

Table 4-1 Sample table

Sample	Ammonia alum hydrate	Surfactant	PVA
A	○	○	
B	○	○	○

Table 4-2 Dimensions of double pipe heat exchangers

Inner diameter of inner tube, $D_i$	Outer diameter of inner tube, $D_o$	Inner diameter of outer tube, $D_x$	Inner tube length, $L$
0.008 m	0.013 m	0.020 m	1.8 m
0.013 m	0.018 m	0.025 m	2.0 m
0.025 m	0.032 m	0.040 m	2.5 m

Table 4-3 Parameters of the modified Bird-Carreau for the hydrate solution with the drag reducing cationic surfactant

$\eta_{0, 333.15}$ (Pa·s)	$\eta_{\infty, 333.15}$ (Pa·s)	$A$ (K)	$B$ (K)	$t$ (s)	$n$ (-)
$2.944 \times 10^{-2}$	$1.688 \times 10^{-3}$	$9.840 \times 10^3$	$6.400 \times 10^3$	0.1468	0.1938

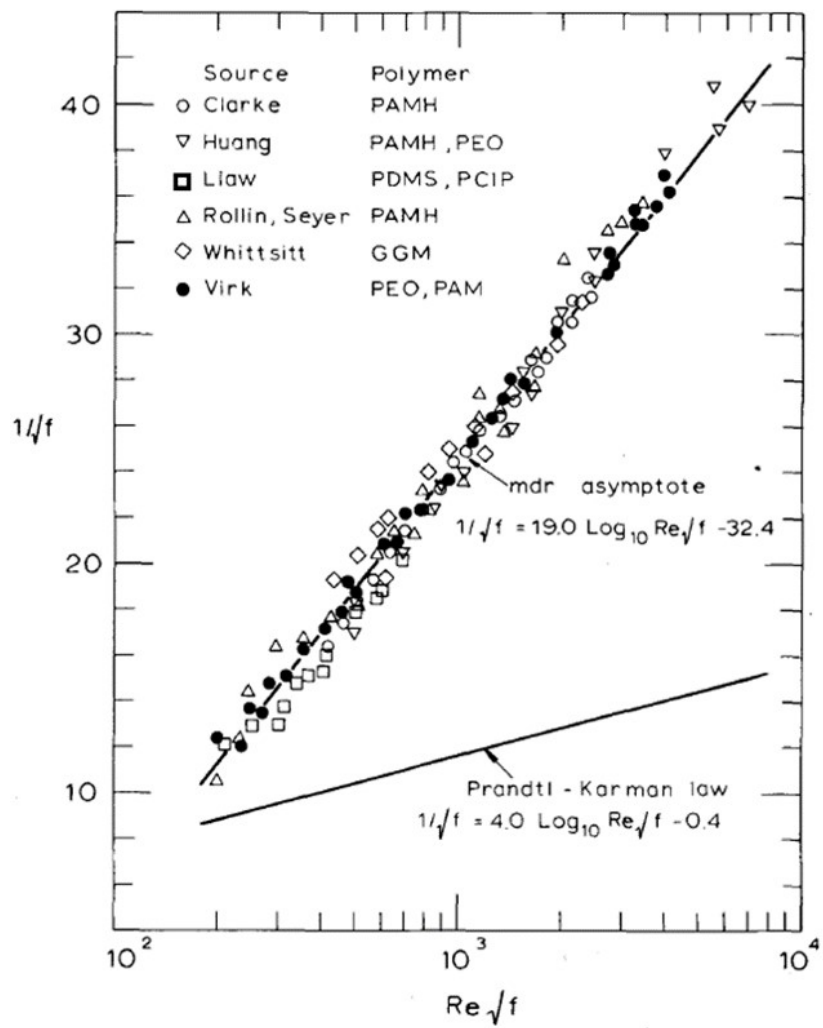


Fig. 4-1 Virk's maximum drag reduction asymptote<sup>1)</sup>



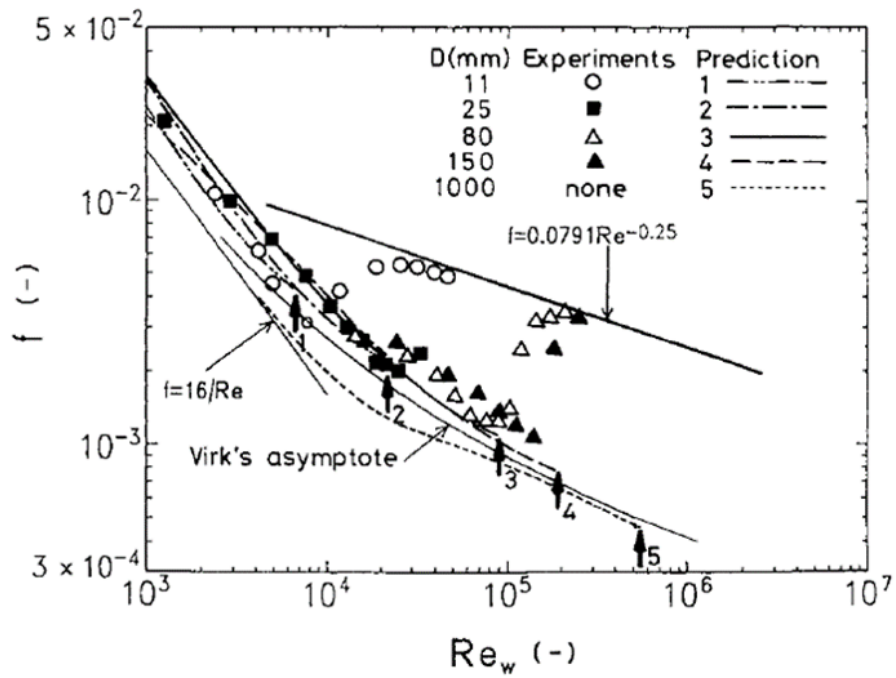


Fig. 4-2 Prediction of friction coefficients of dilute aqueous solution of Lipothoquad O/12 ( $C_{18}H_{35}N(C_2H_4OH)_2CH_3Cl$ ) with a viscoelastic damping factor model proposed by Mizushima and Usui<sup>3), 4)</sup>

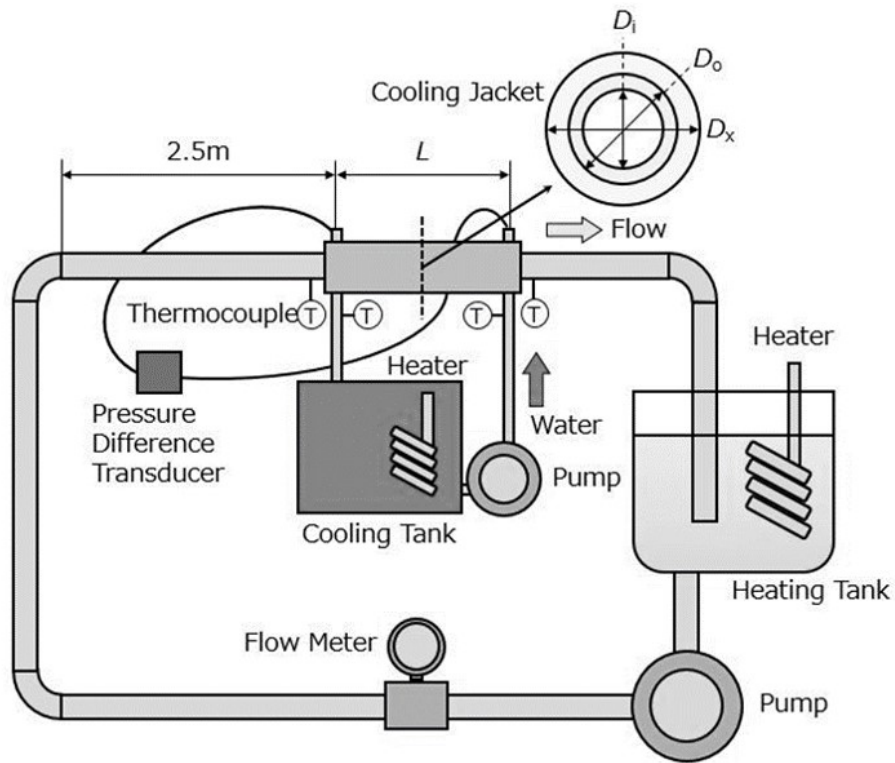


Fig. 4-3 Experimental apparatus

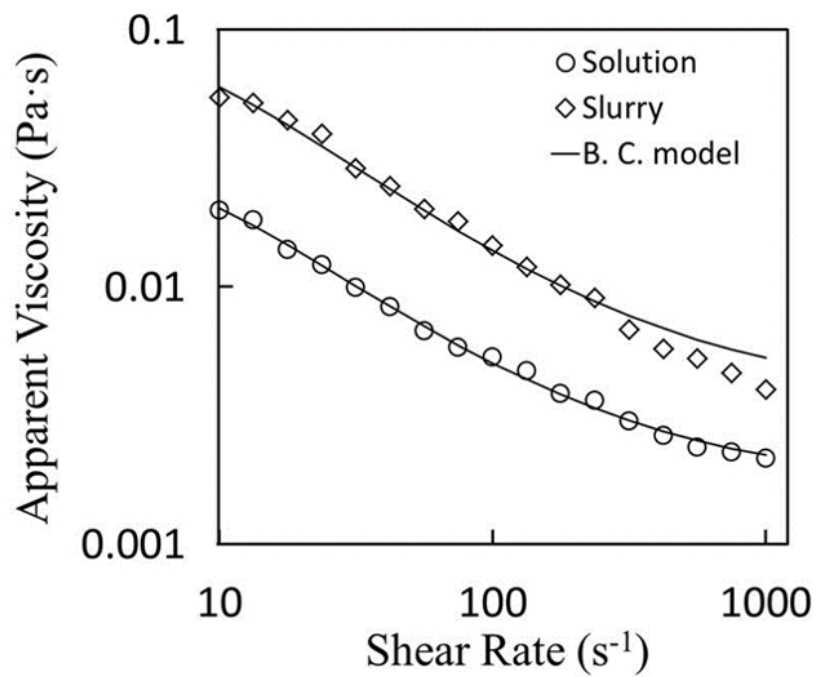
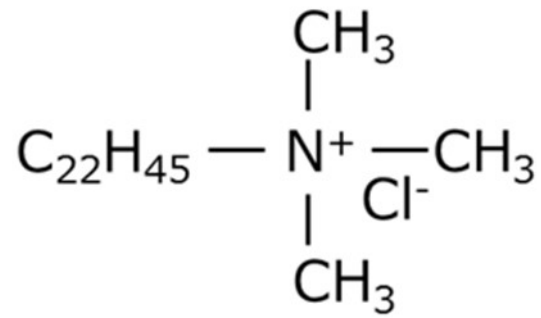
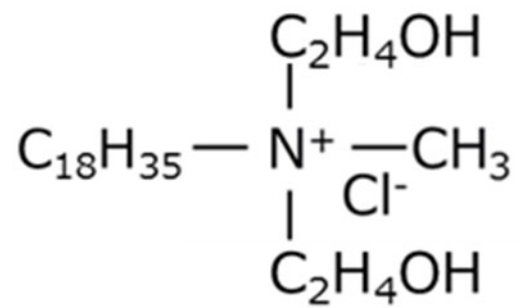


Fig. 4-4 Model fitting results of apparent viscosity of the hydrate solutions and slurries with the cationic surfactants (Sample A)



Lipoquad 22-80



Lipothoquad O/12

Fig. 4-5 Structural formulas of the surfactants

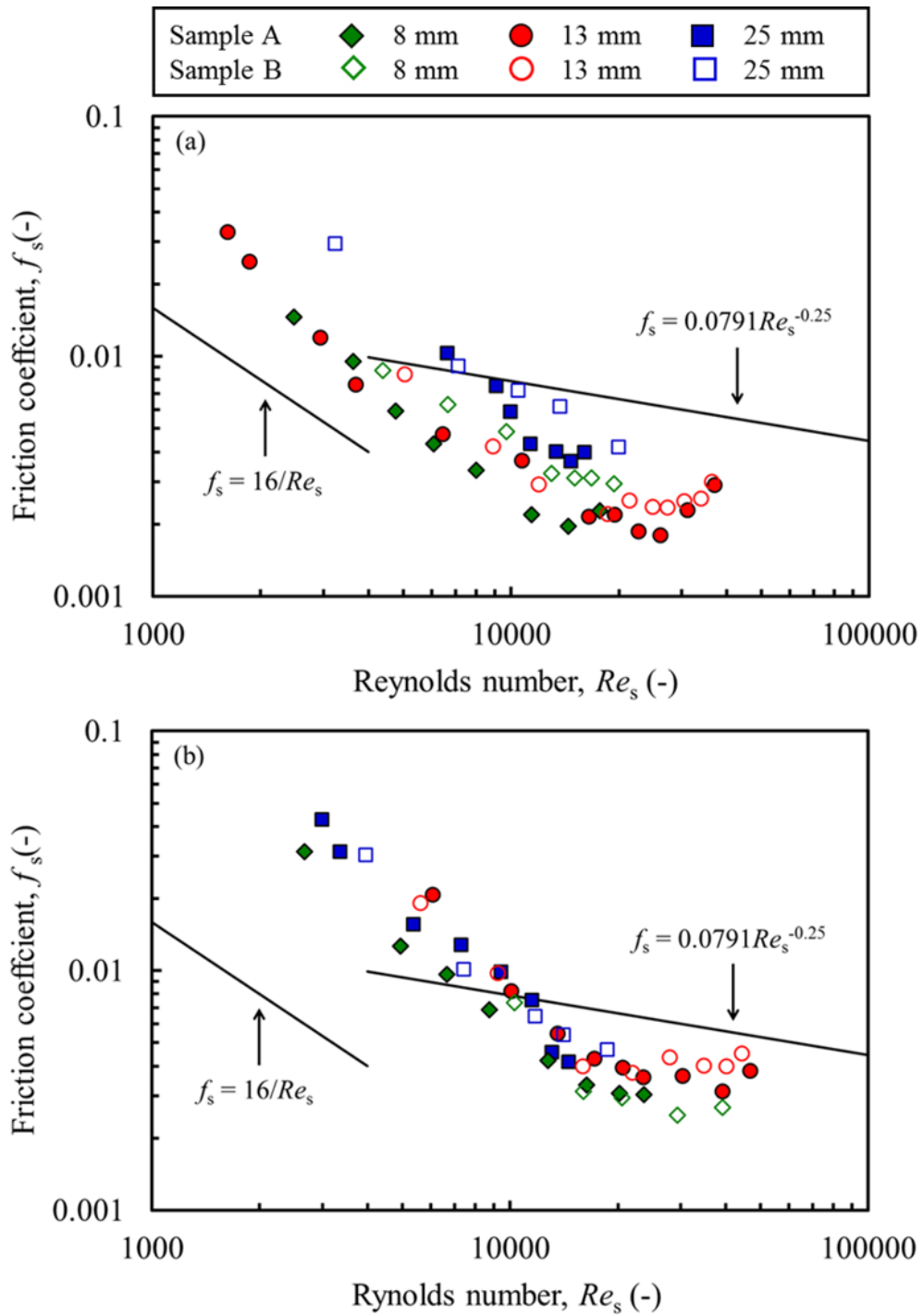


Fig. 4-6 Measurement results of the friction coefficients of the hydrate solutions (a) and slurries (b) with additives (Sample A and B)

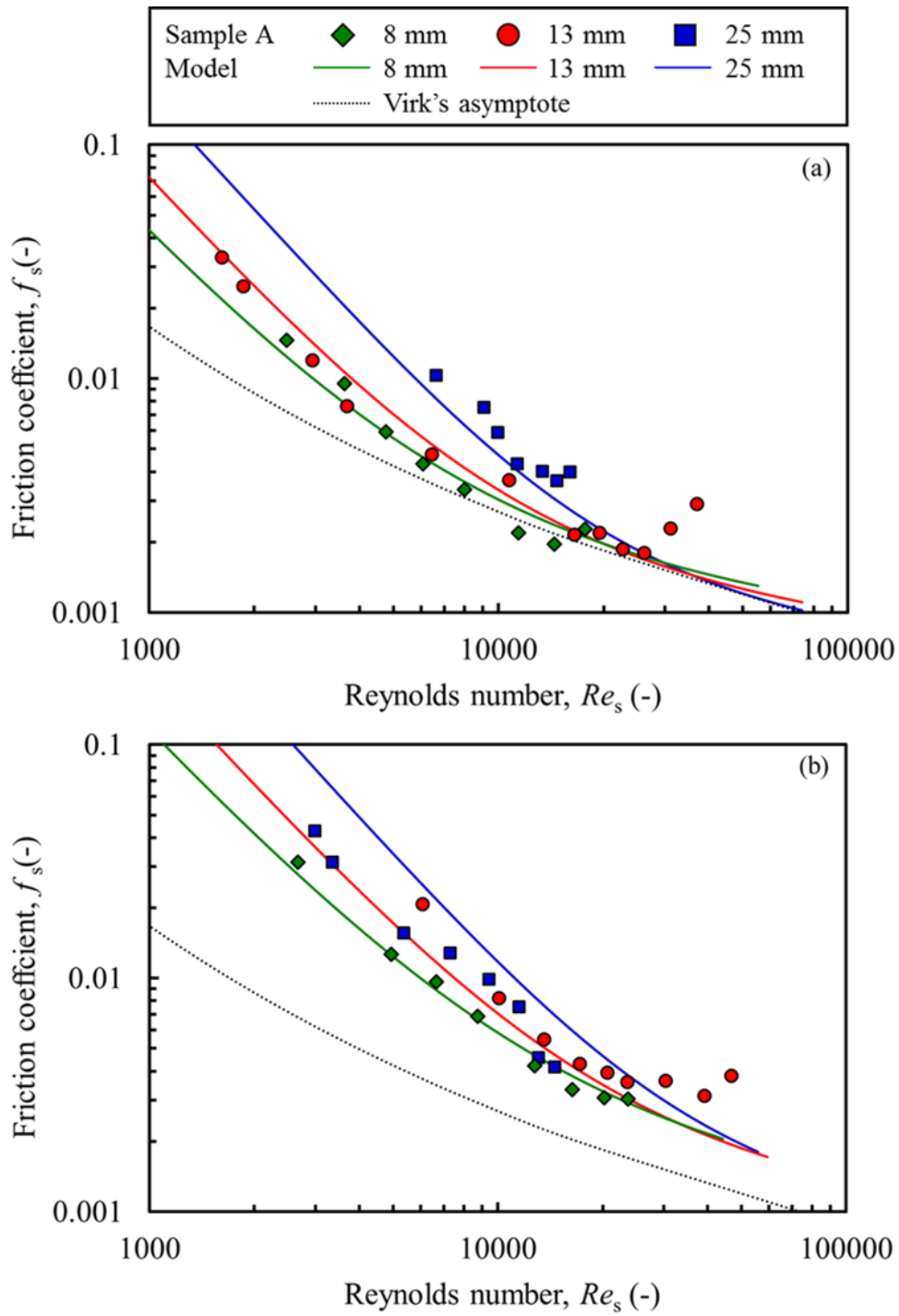


Fig. 4-7 Calculation results of friction coefficients of the solution (a) and the slurry (b) of Sample A with the viscoelastic damping factor model

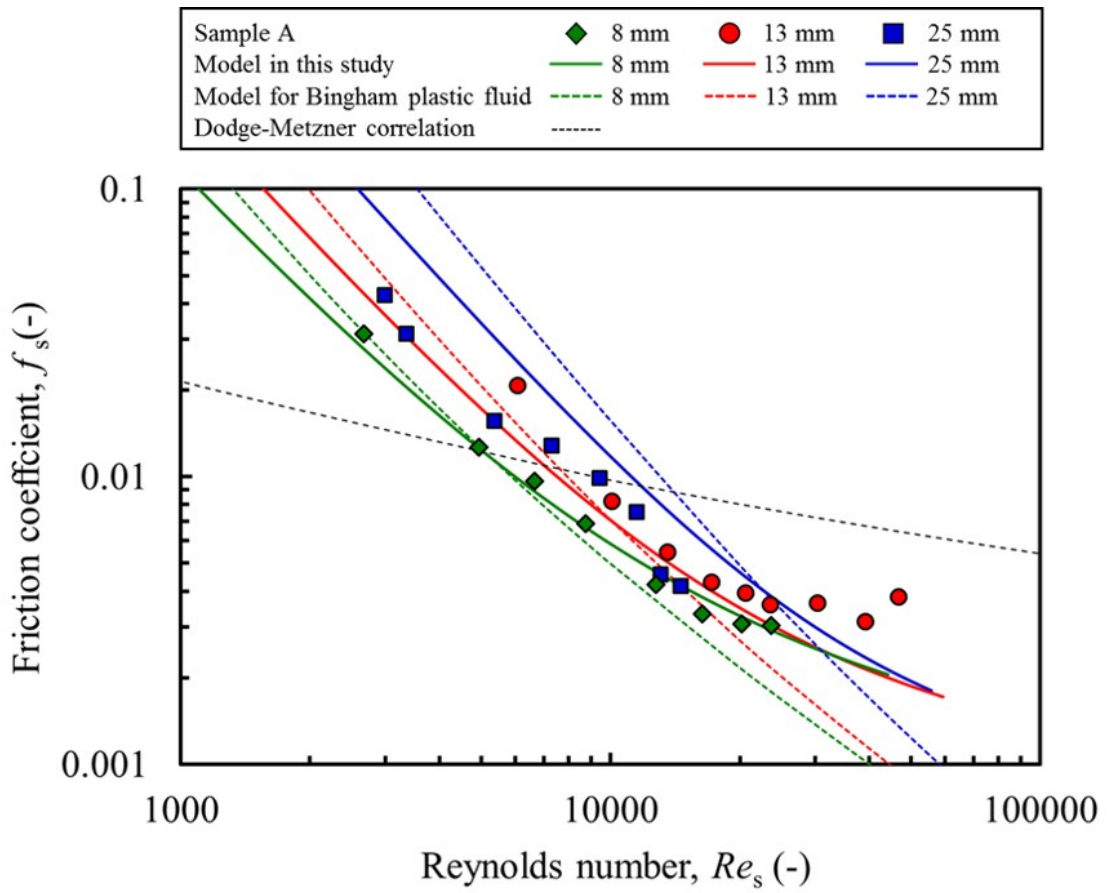


Fig. 4-8 Calculation results of friction coefficients of the slurry of Sample A

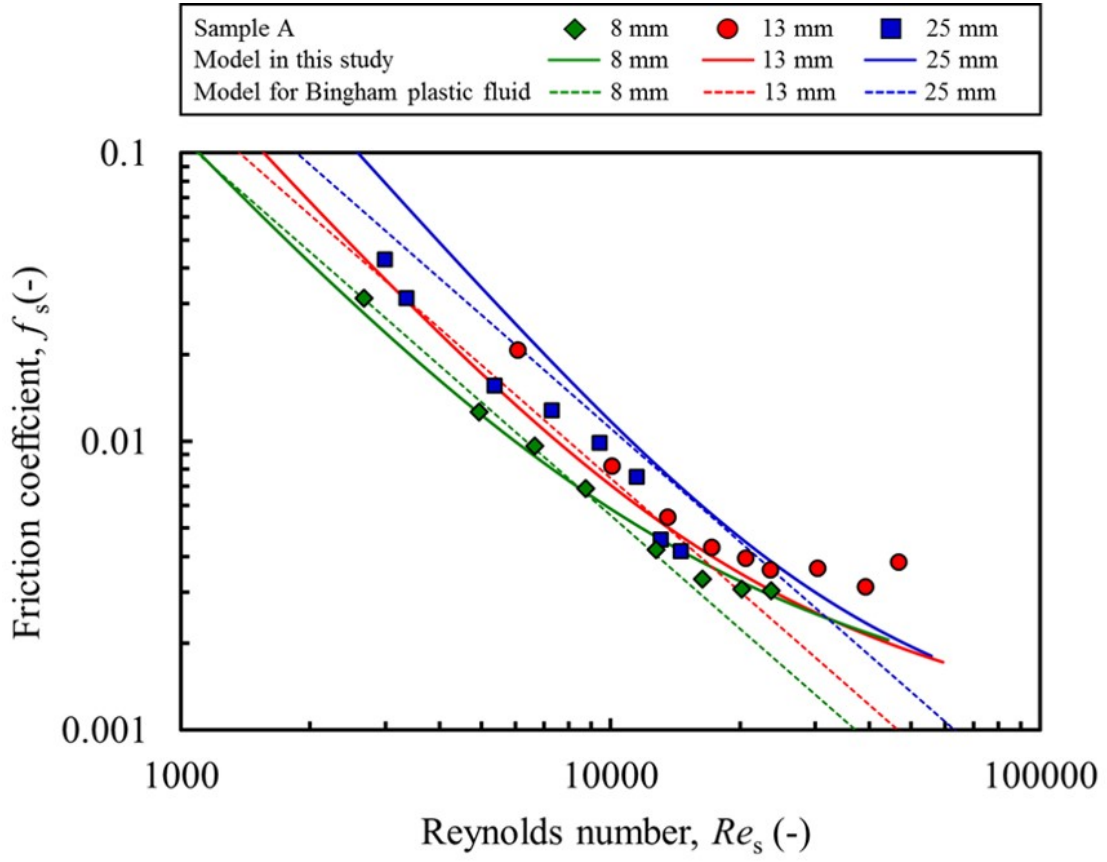


Fig. 4-9 Calculation results of friction coefficients of the slurry of Sample A



## 参考文献

- 1) Virk, P. S., "An elastic sublayer model for drag reduction by dilute solutions of linear macromolecules," *J. Fluid Mech.*, 45(3), pp. 417-440, (1971).
- 2) Seyer, F. A. and Metzner, A. B., "Turbulence phenomena in drag reducing systems," *AIChE J.*, 15(3), pp. 426-434, (1969).
- 3) Mizushima, T., Usui, H. and Yoshida, T., "Turbulent pipe flow of dilute polymer solutions," *J. Chem. Eng. Japan*, 7(3), pp. 162-167, (1974).
- 4) Usui, H., Itoh, T. and Saeki, T., "On pipe diameter effects in surfactant drag-reducing pipe flows," *Rheol. Acta*, 37, pp. 122-128, (1998).
- 5) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami, T., "Flow and heat transfer characteristics of ammonium alum hydrate slurries," *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
- 6) Hidema, R., Tano, T., Sato, H., Komoda, Y. and Suzuki, H., "Ammonium alum hydrate slurries with surfactants and polyvinyl alcohol as a latent heat transportation material for high temperature," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 124, pp. 1334-1346, (2018).
- 7) Ohlendorf, D., Interhal, W. and Hoffmann, H., "Surfactant systems for drag reduction: physico-chemical properties and rheological behavior," *Rheol. Acta*, 25(5), pp. 468-486, (1986).
- 8) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y., Ishigami, T. and Fudaba, T., "Flow and heat transfer characteristics of ammonia alum hydrate slurry treated with surfactants," *J. Chem. Eng. Japan*, 45(2), pp. 136-141, (2012).
- 9) Driest, E. R. van, "On turbulent flow near a wall," *J. Aeronaut Sci.*, 23(11), pp. 1007-1011, (1956).
- 10) Grozdek, M., Khodabandeh, R. and Lundqvist, P., "Experimental investigation of ice slurry flow pressure drop in horizontal tubes," *Exp. Therm. Fluid Sci.* 33, pp. 357-370, (2009).
- 11) Christensen, K.G. and Kauffeld, M., "Heat transfer measurements with ice slurry," *Sci. Techn. Froid*, pp. 161-176, (1997).
- 12) Illán, F. and Viedma, A., "Experimental study on pressure drop and heat transfer in pipelines for brine based ice slurry part II: dimensional analysis and rheological model," *Int. J. Refrig.*, 32, pp. 1024-1031, (2009).
- 13) Kumano, H., Hirata, T. and Kobayashi, Y., "Flow characteristics and laminarization condition of phase change slurries," *Netsu Bussei*, 25(3), pp. 143-149, (2011).
- 14) Darby, R. and Melson, J., "How to predict the friction factor for flow of Bingham plastics," *Chem. Eng.* 28, pp. 59-61, (1981).
- 15) Swamee, P. K., Aggarwal, N. and Guidoboni, G., "Explicit equations for laminar flow of Bingham plastic fluids," *J. Pet. Sci. Eng.*, 76, pp. 178-184, (2011).
- 16) Kauffeld, M., Kawaji, M. and Egolf, P. W., "Handbook on Ice Slurries, Fundamentals and Engineering," *Paris: International Institute of Refrigeration*, (2005).

- 17) Monteiro, A. C. S. and Bansal, P. K., "Pressure drop characteristics and rheological modeling of ice slurry flow in pipes," *Int. J. Refrig.*, 33(8), pp. 1523–1532, (2010).
- 18) Usui, H., Itoh, T. and Saeki, T., "On pipe diameter effects in surfactant drag-reducing pipe flows," *Rheol. Acta*, 37, pp. 122-128, (1998).
- 19) White, A., "Flow Characteristics of Complex Soap Systems," *Nature*, 214, pp. 585-586, (1967).
- 20) Mooney, M., "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles," *J. Colloid Sci.*, 6, pp. 162-170, (1951).
- 21) Krieger, I. M. and Dougherty, T. J., "A Mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres," *Trans. Soc. Rheol.*, 3, pp. 137-152, (1959).



## 第五章

### アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度の高温化検討

#### 5-1. 緒言

ここまで述べてきた通り、アンモニウムミョウバン水和物スラリーは、50°C以上の温度帯における配管潜熱輸送に有望な熱媒体である。抵抗低減剤や安定剤の併用により、スラリーにおける結晶粒子の凝集・沈降を防止するとともに、配管搬送時の流動抵抗を低減し高効率熱搬送を実現できる可能性も示された。アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を、前章まで議論してきた51°Cよりも高い温度に調整する場合、スラリー中のアンモニウムミョウバンの濃度を高める必要が生じる<sup>1)</sup>。ところが、アンモニウムミョウバンの溶解度が温度上昇とともに急激に増加するため (Fig. 5-1) <sup>1)</sup>、スラリーの相変化温度を高温に調整しようとするほど、大量のアンモニウムミョウバンをスラリーに追加しなければならないという問題が生じる。また、アンモニウムミョウバンの濃度が高くなるほど、冷却時に析出するアンモニウムミョウバンの結晶粒子の数が増加し、管内閉塞のリスクを増大させることになる。従って、アンモニウムミョウバン水和物スラリーを高温の配管潜熱輸送にも適用するためには、アンモニウムミョウバンの投入量を抑制しつつスラリーの相変化温度を高温化する手法を確立することが課題である。そこで、本研究では、アンモニウムミョウバン水和物スラリーに対して、アンモニウムミョウバンとは異なる添加剤を加えることにより相変化温度の高温化を試みた。

#### 5-2. 共通イオン効果

本研究では、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を高温化するために、共通イオン効果に着目した。共通イオン効果は、電解質 (XY) の溶液に対して、電解質に含まれるイオン ( $X^+$ および $Y^-$ ) と共通のイオン ( $X^+$ ) を放出する別の電解質を外から加えた際に、ル・シャトリエの法則によって、溶液に含まれていたもう一方のイオン ( $Y^-$ ) の濃度を低下させる方向に平衡が移動する (例えば、電解質XYが析出する) 現象である。共通のイオンが $Y^-$ の場合には、同様の平衡移動によって $X^+$ の濃度が低下する。

ミョウバンにおける共通イオン効果の事例として、カリウムミョウバン (硫酸カリウムアルミニウム ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )) の水に対する溶解度が、クロムミョウバン (硫酸カリウムクロム ( $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )) の共存下で低下すること、および、反対に、クロムミョウバンの水に対する溶解度が、カリウムミョウバンの共存下で低下することが報告されている<sup>2)</sup>。この事例では、2種類のイオン $K^+$ と $SO_4^{2-}$ が共通イオンであり、ル・シャトリエの法則によって、もう一方のイオン ( $Al^{3+}$ および $Cr^{3+}$ ) の濃度を低下させる方向に平衡が移動した結果、ミョウバンが析出した (ミョウバンの溶解度が低下した) ものである。

このことから、アンモニウムミョウバン水和物スラリーについても、共通のイオンを放出する物質を外から加えることによってアンモニウムミョウバンが析出し、スラリーが溶液

状態で存在する51°Cよりも高い温度域においてもスラリー状態を維持することができる、すなわち、相変化温度が高温化するものと期待される。

### 5-3. 硫酸アンモニウムの添加

前記の仮説に基づき、本研究では、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度の高温化を実現する添加剤として、硫酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{SO}_4$ ) に着目した。硫酸アンモニウムは、水に溶解することで硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) とアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) を生じる。一方、アンモニウムミョウバンは、水に溶解することで硫酸イオン、アンモニウムイオン、および、アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) を生じる (Fig. 5-2)。すなわち、硫酸アンモニウムは、水への溶解に際してアンモニウムミョウバンと共通する2種類のイオンを生じることになる。従って、アンモニウムミョウバン水和物スラリーに硫酸アンモニウムを添加すると、共通イオン効果によってアルミニウムイオン濃度を低下させる方向に平衡が移動し、アンモニウムミョウバンが析出するものと考えられる。換言すると、硫酸アンモニウムの添加によってアンモニウムミョウバンの溶解度が低下し、アンモニウムミョウバン水和物スラリーにおける固体体積分率の増加と相変化温度の上昇が起こると予想される。更に、硫酸アンモニウムの溶解度は、アンモニウムミョウバンの溶解度 (Fig. 5-1) と異なり温度変化に対する変動が小さい (Fig. 5-3) <sup>3)</sup>。従って、アンモニウムミョウバンを追加投入する手法と比較して、スラリーの温度低下時に析出する固体成分の量を低減できると期待される。

## 5-4. 実験方法

### 5-4-1. 試料

硫酸アルミニウムアンモニウム12水和物 (アンモニウムミョウバン:  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) の粉末と水を混合し、アンモニウムミョウバンの重量濃度が35 wt%のスラリーを調整した。このときのスラリーの相転移温度は51°Cである<sup>1)</sup>。前記スラリーを加熱して60°C溶液状態とした後、第三章および第四章と同様に、抵抗低減用カチオン性界面活性剤として、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム ( $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製, 商品名リポカード22-80) を2000 ppm, 対イオン供給源として、サリチル酸ナトリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ) を1200 ppm添加した。また、結晶粒子の沈降防止用安定剤としてポリビニルアルコール (完全けん化型, 重合度500) を1000 ppm添加した。更に、本実験では、前記スラリー重量に対して30 wt%に相当する硫酸アンモニウムの粉末を加えた。硫酸アンモニウムを添加する前の試料は溶液状態であったが、硫酸アンモニウムを添加した後の試料は固相が析出し、白濁したスラリー状態となった。

### 5-4-2. 加熱・空冷試験

硫酸アンモニウムを添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化挙動と温度変化を調べるため、以下の加熱・空冷試験を実施した。試験に先立ち、ビーカーの中で前記

試料を500 ml程度調整した。Fig. 5-4の通り、ビーカーはホットプレート付き攪拌機にセットされており、試料調整のために純水を入れた後、攪拌子、および、試料温度測定用の熱電対をそれぞれビーカーの中に入れた。その後、ヒータを起動し、攪拌子を回転させながら、前節に記載の濃度のアンモニウムミョウバン、および、硫酸アンモニウムを除く添加剤を加えて60°Cの溶液状態とした後、硫酸アンモニウムを添加して60°Cスラリー状態とした。試験実施に先立ち、加熱温度設定を60°Cから75°Cに変更することで、75°C溶液状態の試料を調整した。試料が溶液状態からスラリー状態に相変化する温度を実測するため、75°C溶液状態の試料の調整が完了した後、ヒータによる加熱を停止するとともに、ビーカーに挿入した熱電対で試料温度を測定しながら空冷を開始した。空冷の間、試料の攪拌は継続した。試料が溶液状態から再びスラリー状態に戻ったところで、試料温度の測定を終了した。なお、試験に用いた熱電対はT型熱電対であり、JIS C 1602 : 2015に定める許容差は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ である。

#### 5-4-3. 粉末X線回折測定

スラリー状態の試料において、析出している固相がアンモニウムミョウバンの結晶であるか否かを確認するため、スラリー中の固相を濾過により回収し、粉末X線回折測定を実施した。試料の濾過手順は次の通りである。まず、前述の試験と同様に、ホットプレート付き攪拌機にセットしたビーカーの中で約500 mlの試料を調整し、75°Cの溶液状態とした。その後、ホットプレート付き攪拌機の加熱温度設定を60°Cに変更し、60°Cスラリー状態となるまで攪拌を継続した。一方、濾過操作の際に試料温度が低下するのを防止するため、漏斗、濾紙、および、濾液回収用ビーカーを、スラリーと同じ60°Cに温度設定した恒温槽内に置き、これらの温度がスラリーと同温になるよう予熱を行った。その後、予熱した器具を用いて恒温槽内でスラリーを濾過して固相を回収し、回収した固相について粉末X線回折測定を実施した。測定装置にはBruker製D8 ADVANCEを用い、特性X線にはCu-K $\alpha$ 線（波長1.54056Å）を使用した。

#### 5-4-4. 流動条件下での相変化温度測定

流動条件下における試料の相変化温度および過冷却現象の有無について評価するため、第三章と同様に、シェルアンドチューブ式熱交換器を組み込んだ配管搬送試験装置（Fig. 5-6）を用いて、熱交換器通過時の相変化挙動を評価した。まず、電気ヒータと攪拌機を設置したステンレス鋼製の200 Lタンク内で、総重量195 kgの試料の調整を行った。5-3-1に記載の調整方法と同じく、まず、電気ヒータの設定温度を60°Cに設定し、攪拌を行いながら、35 wt%アンモニウムミョウバン水溶液を調整した。その後、60°Cのアンモニウムミョウバン水溶液に対して、硫酸アンモニウム以外の添加剤を加えた。その後、電気ヒータの設定温度を75°Cに変更し、硫酸アンモニウムをタンクに投入した。その後、溶液状態の試料をシェルアンドチューブ式熱交換器のチューブ側にポンプ搬送した。ポンプは、伏虎金属工業製のラジアルペーンポンプ（RC-40NH2-MGA）を使用した。溶液状態の試料流量は、インバータ制御

でポンプ回転数を変化させることにより調整し、本研究では、 $38.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ に設定した。シェルアンドチューブ式熱交換器は第三章で用いたものと同じのものであり、内径14.5 mm、長さ2 mの8本のチューブが内部を4往復する構造になっている (Table 5-1)。また、熱交換器の材質はステンレス鋼である。試料の流れは熱交換器端部で一度合流した後、再び8本のチューブに分かれて入る。一方、熱交換器のシェル側には温度約 $20^\circ\text{C}$ 、流量約 $8.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ の冷却水を通じ、試料との間で熱交換を行った。熱交換器の入口・出口に設けたT型熱電対、および、流路上に設けた電磁流量計 (横河電機製AXF025G-D1ATIT-BJ11-01A) を用い、試料および冷却水の熱交換器入口・出口温度と流量を実測した。JIS C 1602: 2015に定めるT型熱電対の許容差は $\pm 1.0^\circ\text{C}$ であり、電磁流量計の測定誤差は $\pm 0.5\%$ と見積もられる。

## 5-5. 結果と考察

### 5-5-1. ビーカ試験における相変化挙動

5-3-1で述べた通り、硫酸アンモニウムを添加していない試料は、 $60^\circ\text{C}$ にて溶液状態となっているが、硫酸アンモニウムを添加すると固相が析出し、白濁したスラリー状態となった。試料が $75^\circ\text{C}$ にて溶液状態になっていることから、スラリー状態から溶液状態に相変化する温度は $60^\circ\text{C}$ と $75^\circ\text{C}$ の間である。35 wt%濃度のアンモニウムミョウバン水和物スラリーは $51^\circ\text{C}$ にて相変化することから、30 wt%の硫酸アンモニウムを添加することで相変化温度が $10^\circ\text{C}$ 以上上昇していることになる。

Fig. 5-7に、ビーカ試験において、 $75^\circ\text{C}$ 溶液状態の試料を攪拌しながら空冷した際の温度変化を示す。溶液状態の試料は時間経過とともに単調に温度低下する挙動を示したが、溶液温度が約 $64^\circ\text{C}$ に到達したところでスラリー状態への相変化を伴う急激な温度上昇を示した。試料温度は約 $66^\circ\text{C}$ に到達した後、再び単調減少に転じた。試料温度が急激に上昇したのは試料の過冷却状態が解除されたことに起因し、試料本来の相変化温度は $66^\circ\text{C}$ 近傍であると考えられる。

### 5-5-2. 粉末X線回折測定結果

Fig. 5-8に、 $60^\circ\text{C}$ スラリー状態の試料から回収した固相について、粉末X線回折測定を実施した結果を示す。測定の結果、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12水和物) の結晶に由来する回折ピークが観測された。このことから、当初想定通り、硫酸アンモニウムの添加によりアンモニウムミョウバンの水に対する溶解度が低下し、アンモニウムミョウバンの結晶粒子が析出していることが明らかになった。前述のビーカ試験の結果と粉末X線回折測定の結果から、試料中のアンモニウムミョウバンが、 $60^\circ\text{C}$ を超える温度帯での潜熱の蓄放・放熱に寄与していることも判明した。また、粉末X線回折測定の結果、アンモニウムミョウバン由来の回折ピークと比較すると強度はわずかであるが、硫酸アンモニウムの結晶に由来する回折ピークも観測された。これは、 $60^\circ\text{C}$ スラリーの固体成分を回収するために、 $60^\circ\text{C}$ の恒温槽内で濾過操作を行ったため、濾紙上で水分蒸発と硫酸アンモニ

ウムの析出が起こったことに起因すると考えられる。

### 5-5-3. 流動条件下での相変化温度測定結果

Fig. 5-9 に、溶液状態の試料をシェルアンドチューブ式熱交換器に通じた際の、熱交換器入口・出口温度の測定結果を示す。また、試料のタンク内温度の推移も記載している。時刻 300 s 付近でシェルアンドチューブ式熱交換器のシェル側に冷却水供給を開始したのに伴い、溶液状態の試料は熱交換器通過中に冷却され、タンクを經由して再び熱交換器入口に到達するため、いずれの箇所の試料温度も時間経過とともに単調に低下している。その後、時刻 570 s 付近で試料の熱交換機出口温度の低下が約 60°C で止まり、時刻 640 s 付近で約 60.5°C に到達するまでの間、緩やかな増加に転じている。一方、試料のタンク内温度と熱交換器入口温度は、熱交換器出口温度よりも 30 s 遅れて時刻 600 s 付近で低下が止まり、時刻 600 s 付近から 660 s 付近の間、約 66.1°C で横ばいとなった。第三章で議論した硫酸アンモニウムを添加していないアンモニウムミョウバン水溶液でも同様の現象が起こっており、シェルアンドチューブ式熱交換器内で溶液状態からスラリー状態への相変化が発生した後、タンク内でも相変化が生じたものと考えられる。タンク内および熱交換器入口において観測された試料の相変化温度（約 66.1°C）は、ビーカ試験において過冷却状態が解除された試料の到達温度と一致する。このことから、タンク内では試料の過冷却現象が抑制されているものと考えられる。過冷却現象を抑制する要因としては、先に相変化を生じた熱交換器内の試料がタンク内に到達したことによる種結晶の供給、および、攪拌機から試料に与えられた衝撃による種結晶の生成が挙げられる。一方、熱交換器内では、種結晶の供給や攪拌機からの衝撃がない状態で試料が冷却されるため、過冷却現象が発生したものと考えられる。また、過冷却解除後、熱交換器出口における試料温度は上昇に転じたが、タンク内や熱交換器入口で観測された相変化温度（約 66.1°C）には到達しなかった。これは、試料の相変化による潜熱の放熱速度と、冷却水による抜熱速度が釣り合い、潜熱が試料の温度上昇に寄与しなかったことが原因であると考えられる。タンク内で試料の過冷却状態が抑制されているという考察に基づくと、熱交換器内における試料の過冷却度は約 6°C であると見積もられる。

### 5-6. まとめ

本研究では、アンモニウムミョウバンの投入量を増やすことなく、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を高温化する手法を検討した。電離に際してアンモニウムミョウバンと共通のイオンを生成する硫酸アンモニウムに着目し、ビーカ試験と配管搬送試験にて、硫酸アンモニウムの添加によってアンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度が10°C以上高くなることを実証した。硫酸アンモニウムを添加したスラリーについては、相変化時の潜熱蓄熱・放熱量などの諸物性、硫酸アンモニウムの添加量の多寡が諸物性に及ぼす影響、および、硫酸アンモニウム共存下における抵抗低減剤や安定剤の機能など、明らかになっただけの部分が多い。また、アンモニウムミョウバンと共通のイオンを生



成する硫酸アンモニウム以外の物質が、スラリーの相変化に及ぼす影響を評価し、本研究で観測された現象に関する知見を蓄積していくことも重要である。前記を明らかにすることを目指し、今後も当該スラリーの評価・検討を継続していく。

Table 5-1 Dimensions of the shell-and-tube type heat exchanger.

Inner diameter of the inner tubes	Outer diameter of the inner tubes	Number of passes	Number of the inner tubes in each pass	Tube length in each pass	Inner diameter of the shell
14.5 mm	15.9 mm	4	8	2 m	158.2 mm

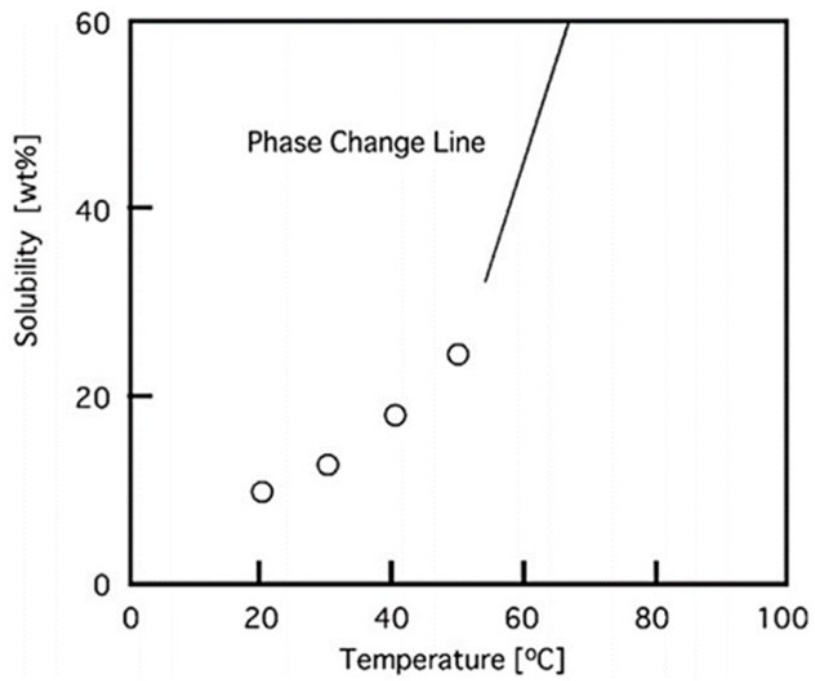


Fig. 5-1 Solubility of ammonia alum<sup>1)</sup>

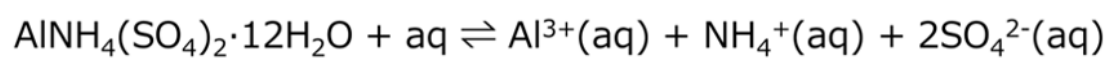
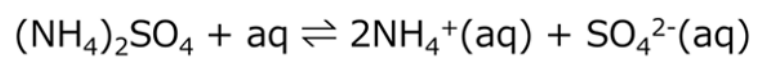


Fig. 5-2 Solution equilibria of ammonium sulfate and ammonia alum hydrate

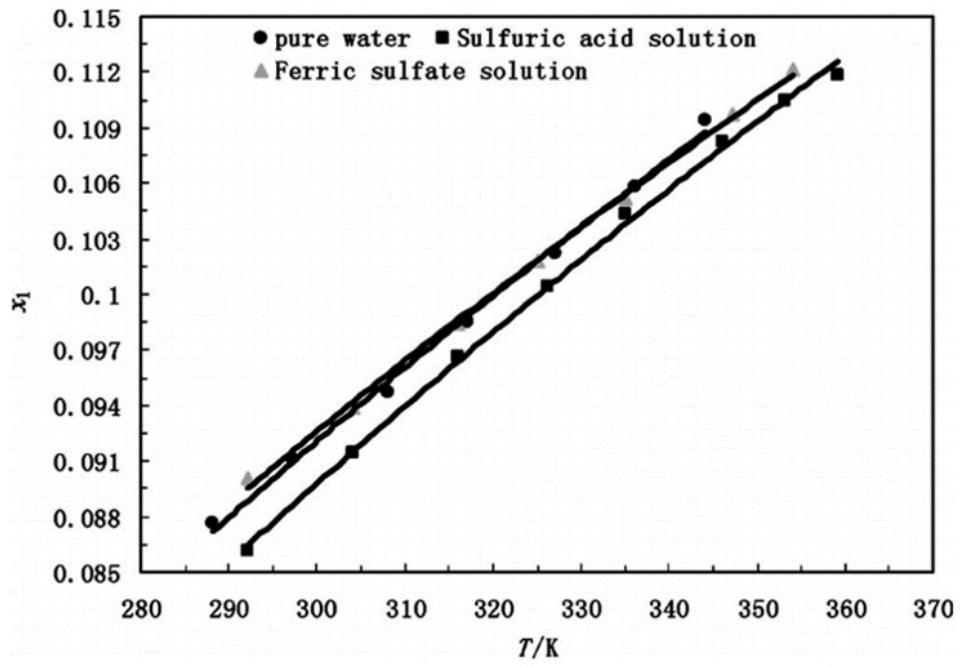


Fig. 5-3 Mole fraction solubility of ammonium sulfate in different solvents<sup>3)</sup>

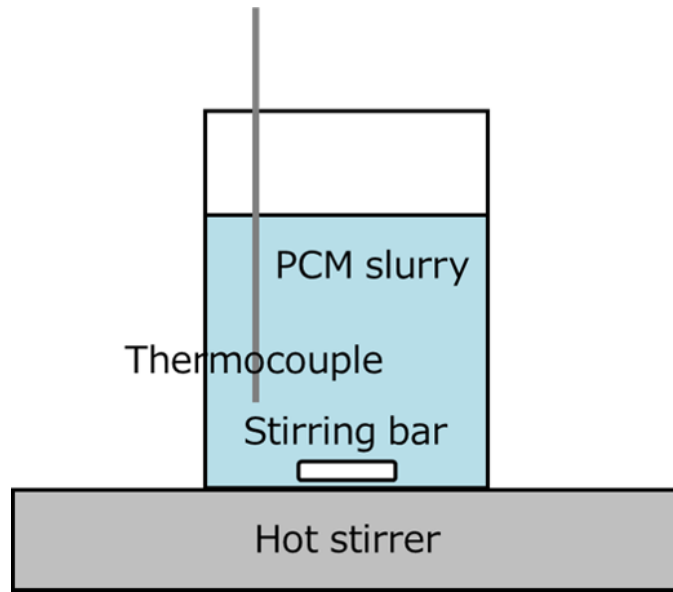


Fig. 5-4 Preparation of ammonia alum hydrate slurry

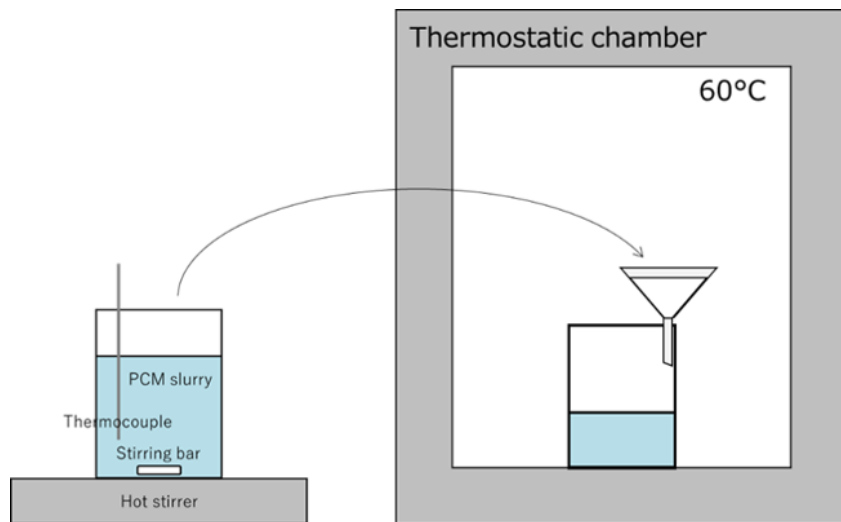


Fig. 5-5 Filtration of the hydrate slurry

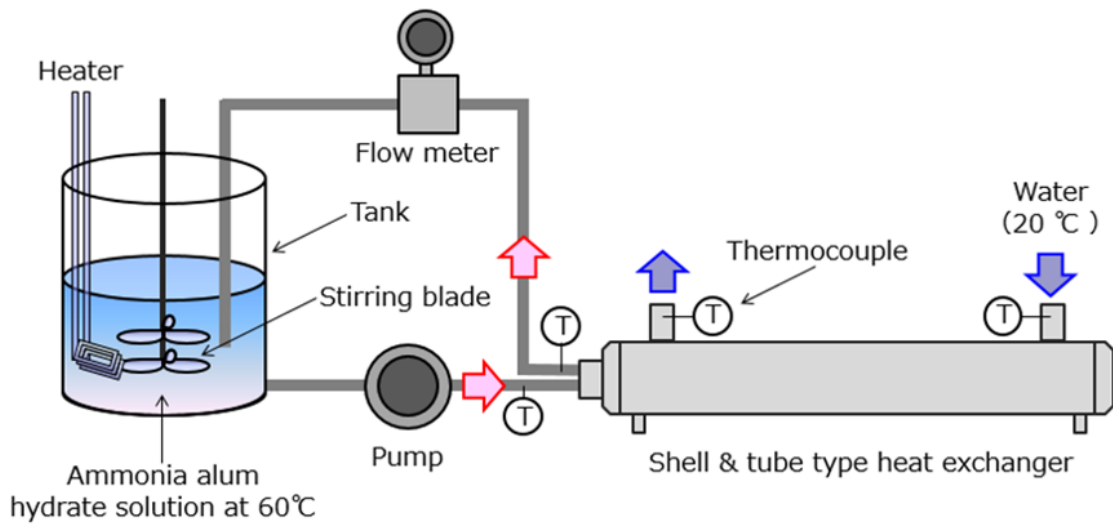


Fig. 5-6 Experimental apparatus



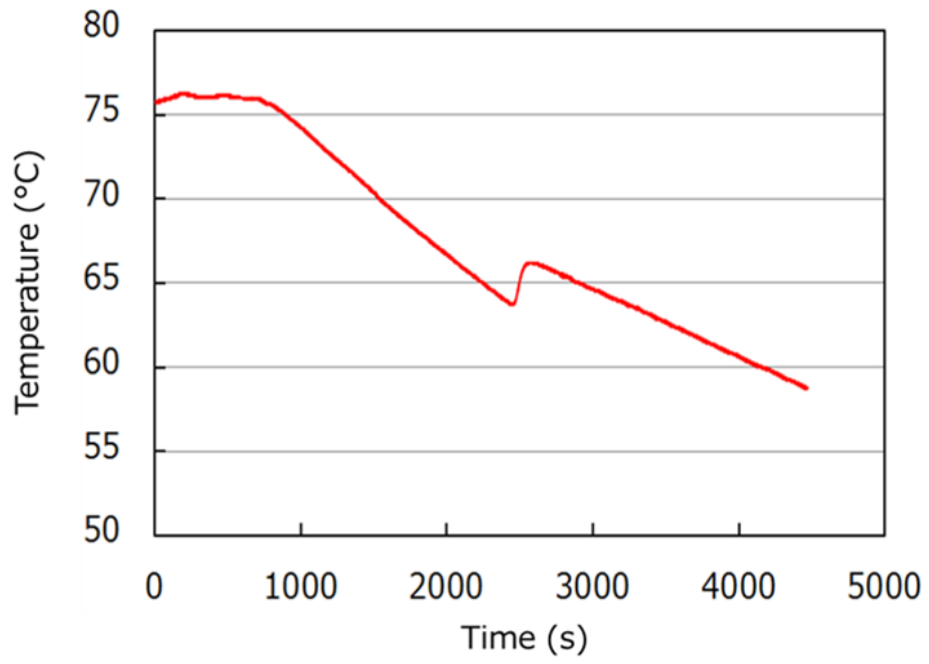


Fig. 5-7 Temperature change of the hydrate slurry in the cooling process in the beaker

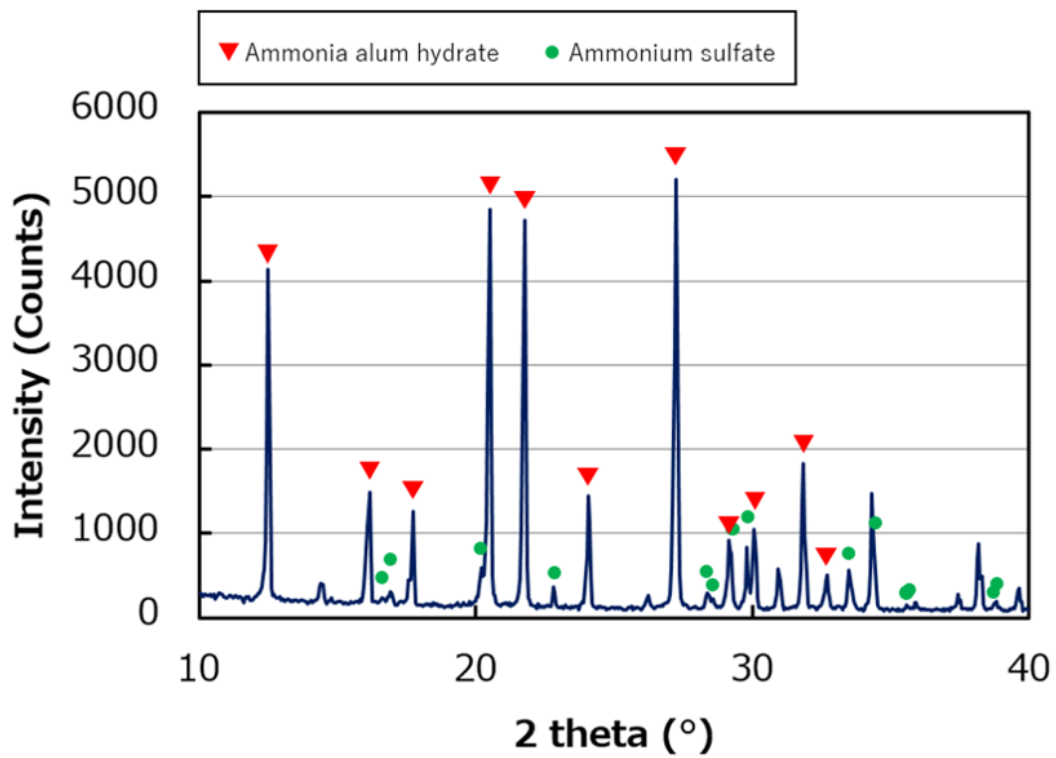


Fig. 5-8 Powder X-ray diffraction data of solid components of the hydrate slurry

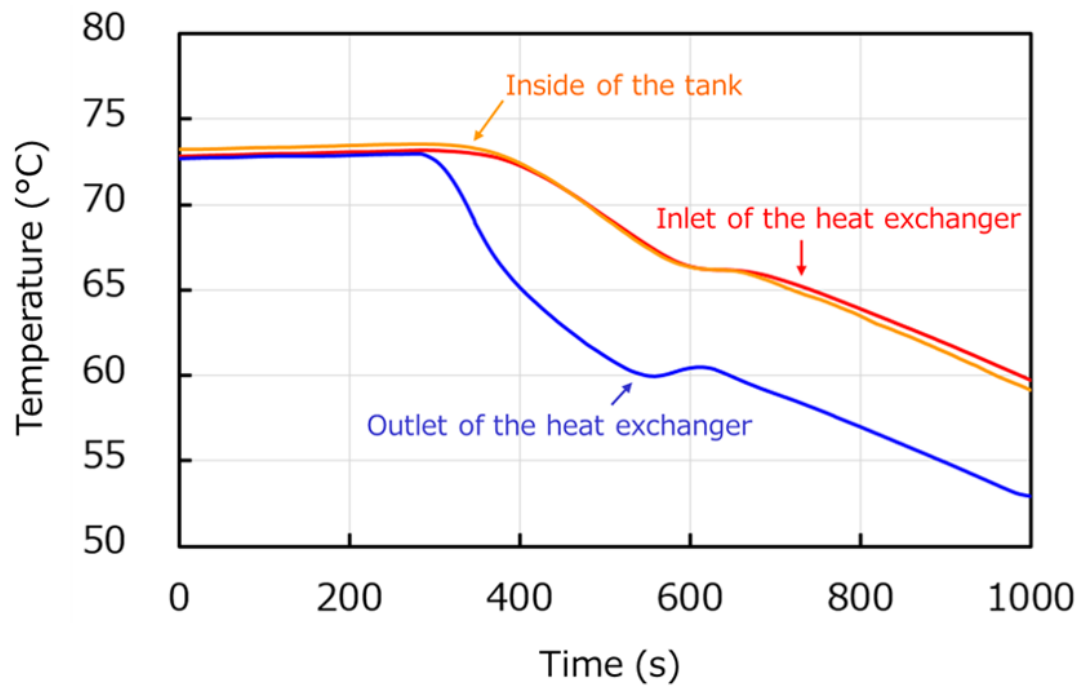


Fig. 5-9 Temperature change of the hydrate slurry in the cooling process in the pipe flow system with the shell-and-tube type heat exchanger

#### 参考文献

- 1) Suzuki, H., Konaka, T., Komoda, Y. and Ishigami T., "Flow and Heat Transfer Characteristics of Ammonium Alum Hydrate Slurries," *Int. J. Refrig.*, 36(1), pp. 81-87, (2013).
- 2) Krishnaswamy, R., "Preparation and characterization of some single, mixed and doped crystals and instrumentation aspects," *Bull. Mater. Sci*, 3(3), pp. 281-293, (1981).
- 3) Zhu, Z., Zhu, Z. and Yin, P., "Influence of Solubility of Ammonium Sulfate Caused by Decreasing pH or Adding  $\text{Fe}^{3+}$  from (288.15 to 359.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, 53, pp.564-565, (2008).



## 第六章

### 結言

#### 6-1. 本研究により得られた知見

本研究では50–100°Cの温度帯における高密度蓄熱・熱搬送技術の確立を目指し、アンモニウムミョウバンを用いた潜熱蓄熱材および潜熱蓄熱材スラリーを調整し、蓄熱・熱搬送性能の評価や理論モデルの検討に取り組んだ。一連の取り組みにより、以下の知見を得た。

1. 無水硫酸ナトリウムと D-マンニトールの添加により、アンモニウムミョウバンの融点をガスエンジン排熱温度帯（約 90°C）に調整できる。前記蓄熱材は 80–90°C の温度範囲で温水の約 10 倍の蓄熱密度を有し、既存貯湯槽の大幅なサイズダウンや放熱ロス低減が期待できる。
2. 界面活性剤の抵抗低減効果は、アンモニウムミョウバン水和物スラリーに対しても有効に発現する。また、粒子の沈降・凝集防止用安定剤として添加される PVA も前記効果を阻害しないため、スラリー搬送時の課題であるポンプ動力低減と管内閉塞防止の双方の解決が期待できる。一方、抵抗低減効果の発生・消失は管径の影響を受ける。また、管内線流速の減少とともにアンモニウムミョウバン溶液の過冷却度は増加する。
3. Mizushima, Usui らが提唱した粘弾性減衰関数モデルは、希薄濃度の界面活性剤溶液のみならず、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物末ラリーの流動特性予測にも適用できる。相変化が流動特性に及ぼす影響については、修正 Bird-Carreau モデルに Arrhenius 型の温度補正と Einstein の粘度式による補正を施すことで良好に再現できる。
4. 温度上昇とともに溶解度が著しく増大するアンモニウムミョウバンの代わりに、温度変化に対する溶解度の変化が小さく、かつ、水への溶解時にアンモニウムミョウバンと共通のイオンを生成する硫酸アンモニウムを加えることにより、アンモニウムミョウバン水和物スラリーの相変化温度を高温側にシフトさせることができる。

以上の結果より、アンモニウムミョウバンをベースとした潜熱蓄熱材および潜熱輸送スラリーは、実用化事例の少ない50–100°Cの温度帯の高密度蓄熱および高効率熱搬送に有望であると考えられる。

#### 6-2. 実用化に向けた課題

一方、アンモニウムミョウバンを活用した高密度蓄熱技術、高効率熱搬送技術の実用化に向けては、下記の課題解決が不可欠である。

1. 第二章で検討した蓄熱槽については、ガスエンジンや吸収式熱温水機などの実機の運転パターンに対し、蓄放熱速度などの諸性能が追従できることを実証する必要がある。本研究では、主に、蓄熱材の構成成分の混合比率が蓄熱・放熱特性に及ぼす影響を評

価してきたが、蓄放熱速度に関しては、蓄熱材を封入する容器・袋の形状や蓄熱槽内での配列等、蓄熱槽の構造が及ぼす影響についても検証する必要がある。また、蓄熱・放熱運転の制御に関して、蓄熱材や熱媒体の温度を参照して加熱・冷却の開始・停止を判断する方法では、特に温度保持中の潜熱の出入りを監視することが難しく、本研究の DSC 測定と 160 L 蓄熱槽試験の場合のように、加熱・冷却温度設定が同じでも、加熱・冷却手段の違いにより蓄熱量が変化する状況が生じ得る。蓄熱材の高い蓄熱密度を有効活用するため、蓄熱・放熱の完了を判断する制御方法の検討も重要である。

2. 第三章で議論したアンモニウムミョウバン水和物スラリーについては、実測と計算の両面から最適な熱交換器の構造を決定していくことが課題である。例えば、伝熱管内流速が速いほど過冷却現象は抑制されるが、熱交換器を通過するまでに回収される潜熱量は少なくなるため、交換可能な潜熱量が最大となる伝熱管内流速が存在する。伝熱管内流速は伝熱管の管径の影響を受け、伝熱管の管径は界面活性剤の流動抵抗低減効果にも影響を及ぼす。熱交換器の構造がスラリーの流動・伝熱特性に及ぼす影響を整理していく必要がある。
3. 第四章で検討した粘弾性減衰関数モデルについては、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性の予測精度を更に向上するため、アンモニウムミョウバンの固体粒子が界面活性剤の抵抗低減効果に及ぼす影響等、現時点では考慮していない要因をモデルに組み込んでいくことが課題である。更に、界面活性剤と安定剤（PVA）の双方を添加したスラリーの流動特性の計算モデル確立に向けて、PVA がスラリーの流動特性に及ぼす影響についても詳細に評価し、現行のモデルを補正していく必要がある。
4. 第五章で検討した相変化温度の高温化については、材料設計指針の確立と前記モデルの適用範囲拡大を図るために、硫酸アンモニウム以外の添加剤による高温化検討や、添加剤共存下での抵抗低減剤の性能評価など、流動・伝熱・相変化特性の把握が不可欠である。

### 6-3. 今後の展開

本研究により得られた知見と実用化に向けた課題を踏まえ、下記の通り、高密度蓄熱技術・高効率熱搬送技術の実用化に向けた研究開発に取り組む。

1. アンモニウムミョウバン系潜熱蓄熱材を充填した蓄熱槽をガスエンジン実機と接続し、実運転を想定した条件下、蓄放熱量・速度などの性能を評価する。
2. 抵抗低減剤と安定剤を添加したアンモニウムミョウバン水和物スラリーについて、相変化温度を様々に調整した上で、熱交換器内での流動・伝熱・相変化特性の詳細を評価する。また、スケールアップした配管搬送試験装置にて既存の温水熱搬送に対するポンプ動力低減効果や保温性向上効果の実証に取り組む。

3. 粘弾性減衰関数モデルに関しては、固体粒子と界面活性剤の間の相互作用や、界面活性剤との共存下で安定剤がアンモニウムミョウバン水和物スラリーの流動特性に及ぼす影響を盛り込む等、スラリーの流動特性の予測精度向上に向けた改良に取り組む。

未利用熱の温度帯や発生状況は現場によって千差万別である。上記取り組みを推進することで、未利用熱の有効活用について柔軟かつ幅広い提案をすることが可能となり、省エネ性や二酸化炭素排出削減効果、快適性、保温性の向上など、熱利用に関する様々なニーズに応えることができると期待する。





## 謝辞

本研究に取り組むにあたり、大変お忙しい状況の中で、研究内容、国内外での学会発表、論文投稿・執筆など、多岐に渡りご指導いただきました鈴木洋先生に心より御礼申し上げます。また、主査の鈴木洋先生とともに、本研究の審査などのお時間をいただきました、副査の浅野等先生、西野孝先生、菰田悦之先生に御礼申し上げます。更に、日出間るり先生、倉谷健太郎先生、鈴木航佑先生には、鈴木先生、菰田先生とともに研究会や研究経過報告会などの場で、研究に関する様々なご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。アンモニウムミョウバン水和物スラリーに関する研究では、田野拓也さん、田中孝二さん、田丸正人さん、千田知広さん、大坪拓夢さんに、大学内での実験のサポートや研究に関する意見交換をさせていただき、大変お世話になりました。渡辺一平さんには、鈴木先生、大坪さんと共に北京での国際学会に参加させていただいた際、お世話になりました。粒子流体工学研究グループの学生の皆様にも、研究会などで情報・意見交換をさせていただいた他、大学内の設備の使用方法などフォローいただき、ありがとうございました。

博士後期課程進学に際し、当時の技術研究所長でいらっしゃった田邊昭博様、所属グループの総括でいらっしゃった廣山徹様には様々なご支援をいただきました。心より御礼申し上げます。水谷安伸主席、田村守淑主幹、青木修一主幹には、技術的なご助言の他、博士後期課程の取り組みについてお声掛けや種々のご助言をいただきました。小川幸男様には、博士後期課程の取り組み状況についてフォローいただきました。誠にありがとうございました。所属グループ総括の吉村正博様、伊奈孝様には、研究開発を推進する上でのご指導およびご助言をいただき、感謝申し上げます。社内での試験にあたっては、西川直樹様、三原康一様にご協力いただいた他、蓄熱材の熱分析に関しては、ソリューショングループの高見千保美様、高貝久栄様に装置使用や測定方法についてご相談させていただき、大変お世話になりました。また、技術研究所新領域開拓グループの皆様には、日頃の研究開発業務でお世話になっていることに加え、職場不在時のフォローや温かい励ましの言葉をいただき、大変ありがたく厚く御礼申し上げます。

最後に、仕事と学業の両立を支えてくれた妻、陽子と、子の沙織、志織、湊に心からの感謝の気持ちを伝えるとともに、お世話になった皆様の今後のご健勝とご活躍を祈念して、私の謝辞とさせていただきます。



神戸大学博士論文「アンモニウムミョウバンによる排熱回収技術の開発研究」全155頁

提出日 2019年1月24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。

© 中 村 洸 平

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。