



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。



論文内容の要旨

氏名 中村 洗平専攻 応用化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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指導教員 鈴木 洋 教授

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、アルミラミネード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。ピーカ試験、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。

氏名	中村 洗平		
論文 題目	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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	鈴木 洋
	副査	教授	西野 孝
	副査	教授	浅野 等
	副査	准教授	菟田 悦之
			印
要 旨			
<p>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、かかる背景のもと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 (硫酸アルミニウムアンモニウム12水和物、$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) に着目し、高度排熱回収技術の開発を目指したものである。アンモニウムミョウバン単体は、融点 93.5°C、密度 1.64 g/cm³の無機塩水和物である。融解潜熱は 251 kJ/kg¹であり、これに密度を乗じて蓄熱密度を求めると 412 MJ/m³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、当研究グループの先行研究において、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た。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、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の流動・伝熱特性評価と理論モデル検討に取り組み、本技術の社会実装を目指したものである。</p> <p>提出された本論文草稿は六章からなる。第一章では序論として潜熱蓄熱材、アンモニウムミョウバンを活用した蓄熱技術、界面活性剤を用いた抵抗低減技術、沈降防止剤との組み合わせの効果について、従来の研究を概説し、本研究の目的および新規性を明確にしている。また第二章以下の静的蓄熱槽、潜熱輸送スラリー、流動予測モデルの構築、より高温化に向けた取り組みに関して、その論文構成を示している。</p> <p>第二章においては、ガスエンジン排熱の有効利用に向けて、排ガス温度に対応する 80°C~90°Cの範囲に放熱と吸熱を行う素材を開発するために、アンモニウムミョウバン(93.5°C)に相転移点調整剤として硫酸ナトリウムを、増粘剤としてD-マニトールを混合した新規蓄熱材の開発を行った。その結果、硫酸ナトリウムを 5wt%以上で86°Cで相転移すること、D-マニトールの添加は増粘のみならず潜熱にも寄与してアンモニウムミョウバンのみで計算される 412 MJ/m³より高い 420 MJ/m³となることが示された。また 90°Cよりの冷却過程では過冷却が減少し、80°C以上で放熱することが確認された。これは一定量の未融解固体が存在し、これが過冷却を減少させていることから、80°Cから 90°Cの範囲で操作することで、過冷却が小さく、ガス排熱の温度域で有効な蓄熱材となることが明らかとなった。また一方で硫酸ナトリウムの添加量を大きくすると、蓄熱量が低下することを示し、最適な混合割合が存在することを示した。またアルミラミネート袋容器に蓄熱材を挿入することで、比表面積を増大させるとともに伝熱特性を改善することができた。その結果を用いて、蓄熱槽の設計計算を行ったところ、水の顕熱蓄熱に対して10分の1、パラフィン2分の1の体積で同容量の蓄熱槽が設計できることを示した。排熱の温度域に適した蓄熱材の設計指針を得るとともに、適切な運用法によって、過冷却現象を解消して、有用な蓄熱槽の設計および運用指針を提示しており、蓄熱材の実用化に向けた有意な結果を得ている。</p>			

氏名	中村 洗平
<p>第三章においては、潜熱輸送媒体としてアンモニウムミョウバンスラリーを用いることを想定し、配管内での流動および伝熱特性を検討している。また抵抗低減剤としてカチオン系開演活性剤である塩化ペーヘニトリメチルアンモニウムを用い、沈降防止剤としてポリビニルアルコールを用いた粘弾性流体となる系において、実験的に詳細にその流動・伝熱特性を検討している。その結果、沈降防止剤でポリビニルアルコールは、界面活性剤の抵抗低減効果を阻害せず、また高濃度のアンモニウムミョウバン溶液およびスラリー双方において本抵抗低減剤が有効であり、乱流域で大きな抵抗低減効果を示すことを確認した。また、管径によって流動抵抗および伝熱特性が異なることを示し、界面活性剤を添加したアンモニウムミョウバンスラリーにおける管径効果をはじめ定量的に明らかにした。またポリビニルアルコールにはわずかな伝熱阻害効果があることを明らかにしたが、コルバーンのjファクターと摩擦係数fの比で示した評価では、水の場合と比べて高効率な伝熱特性が得られることを明らかにした。これらの知見をもとに実機相当のシェルアンドチューブ式の熱交換器を設計し、線流速が大きいほど、過冷却が大きくなること、また潜熱放出量が最大となる最適な線流速が存在することを明らかとした。これらの知見は実機相当のパイプ輸送系および熱交換器の設計に有用なものである。</p> <p>第四章においては、界面活性剤を添加した場合の流動抵抗低減効果に対する管径効果および潜熱輸送スラリーの伝熱特性を著すモデル開発を行っている。界面活性剤を添加することによって、流体は粘弾性流体となり、そのため従来のNewton流体のモデルでは、十分に対応できない。そこで新たなモデル開発が必須となる。界面活性剤添加による流動抵抗低減効果に関しては、粘弾性流体の流動を表現する Usui のモデルを改良して用いた。モデル中の粘度に対する粘弾性効果を見かけ粘度を Bird-Carreau モデルで表現し、さらに粘度に対する相変化の影響を Arrhenius 型の温度補正と、スラリーの Einstein の式を考慮した。また乱流モデルとして緩和時間を考慮した Usui-Mizushima の低 Reynolds 数モデルを導入して流動モデルを構築した。この数値モデルにより、流動特性に対する管径効果を計算し、実験結果と比較検討したところ、本モデルが非常に高精度であることを定量的に示した。これにより様々な管径に対応する新たなシステム設計の指針を得ており、実用上非常に有益な知見である。</p> <p>第五章においては、アンモニウムミョウバン水和物スラリーをより高温で用いる方法を検討している。アンモニウムミョウバンを用いる場合、水に対する溶解度が大きい。潜熱を得るためには、溶解度以上の濃度で添加する必要があるが、大量にアンモニウムミョウバンを添加すると、相変化温度は上昇するもの、運転停止時に常温となった場合に、大量に固体が析出し、再起動ができなくなる。したがって従来の検討ではアンモニウムミョウバン濃度については 35wt%が限界であるとしており、その場合、相転移温度が 51°Cに限定されていた。ここでは相変化に影響せず、アンモニウムミョウバンの溶解度を低下させる別のアンモニウム塩 (硫酸アンモニウム) を添加することによって、相変化温度を高温化する手法を提案している。その結果、硫酸アンモニウムを 30wt%添加した場合、相変化温度が 66°Cとなった。この相変化温度については熱交換器内でも確認された。まだ明らかとなっていない特性も多いが、アンモニウムミョウバンスラリーの高温化手法の1つとして、評価できる。</p> <p>第六章はまとめてあり、本論文を総括している。その総括から排ガスの熱回収に適した蓄熱材および潜熱輸送技術の統合的指針を明らかにしている。これらの知見は実機的设计指針を与えるものであることが評価される。</p> <p>以上のように本研究では、アンモニウムミョウバンを蓄熱材とした排熱回収技術の開発に関して、新規混合蓄熱材の開発、スラリーの抵抗低減効果および伝熱特性の把握および流動特性のモデル化およびさらに広い温度範囲での適用を目指した高温化技術に関して、基礎研究を行い、実機的设计指針を得て、実機の試作およびその特性の把握まで、基礎から応用技術まで検討しており、実用化研究として非常に価値のある研究である。また、高密度蓄熱性能が得られるとされてきたが、これまで実用化が困難とされてきた無機水和物に関して、実用化の道を大きく広げる新規の知見を多く得ている。この知見は今後の蓄熱材設計および潜熱輸送技術の開発に大いに有益であり、将来性が高く、工学上有用であると判断させる。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の中村洗平君は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	