クラスレート水和物による冷熱蓄熱の研究

—基本物性の測定と結晶形態の観察—

Study of thermal storage of cold using clathrate hydrate

—Measurement of basic thermophysical properties and observation of crystal morphology—

○学 鎌田篤人 (日大 工)

学 玉井康博 (日大 工)

学 佐藤秀行 (日大 工)

正 棚澤一郎 (日大 工)

Atsuto KAMATA, Yasuhiro TAMAI, Hideyuki SATOH and Ichiro TANASAWA
College of Engineering, Nihon University, Tamura-machi, Koriyama, Fukushima

1. 緒言

近年の電力需要において、昼夜間、季節間での使用量の差の拡大が問題視されている。基本的に「作り置き」ができない電力にとって使用量の差は、発電時のエネルギーロスや電力コストの上昇を招く直接の原因となっている。

夏季の昼間は、年間を通して最も電力需要が多い時間帯であるが、その時間帯の電力需要の約35%が冷房関係による電力消費であるという。また、その時間帯の電力需要は、夜間の電力需要の倍以上にもなっている。

その対策として、電力需要の少ない夜間電力を用いて氷を生成し、その冷熱を昼間の空調に利用する、夜間氷蓄熱システムが採用され始め、その蓄熱効率の高さから省エネルギー効果も発生させている。また現在、昼間の電力と比べ、夜間の電力は化石燃料による発電比率が低いため、CO₂の発生率も低くなる。しかし、蓄熱材に0℃で凝固する氷を用いているために冷凍機に対する負荷が大きく、冷凍COPが低いといった欠点がある。

クラスレート（包接化合物）は適当な選択をすれば生成温度を5～7℃と高くすることができ、上記の氷蓄熱の欠点を解消できると考えられる。

そこで本実験ではクラスレート水和物を用いた、より高効率な冷熱蓄熱を可能にすることを最終目的とし、手初めに基本物性と結晶形態の観察を行った。

2. クラスレートと実験方法・実験装置について

クラスレートとは、原子又は分子の結合によってできた、三次元の網状構造（ホスト分子）の内部の空孔に、他の原子又は分子（ゲスト分子）が入り込んで特定の結晶構造を作っている物質である。クラスレートの種類によっては、結晶構造形成時に水が凝固する時と同程度の潜熱を放出し、生成温度は5～10℃程度の物もある、といった特徴から冷熱を蓄える材料として非常に適していると考えられる。

本実験では、包接水和物という水をホスト分子として形成されるクラスレートを用いた。ゲスト分子には、TBAB [CH₃(CH₂)₃]₄NBr：臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム（分子量：322.37）を使用した。

基本物性として、ビーカーでTBAB粉末と蒸留水を混ぜ合わせ、質量濃度が5～40%の8種類の水溶液を作り、それらの凝固・融解温度を調べた。結晶形態の観察としては、TBAB結晶生成のメカニズムおよびスラリー状結晶のマクロの状態を調べるため、デジタルHDマイクロスコープを使用し結晶の形態を観察した。また、TBAB結晶の比重および固相率から固液相の関係を調べた。

3. 実験結果とまとめ

凝固・融解温度の測定では、初め恒温槽を用いて実験をしていたが、凝固温度と融解温度の間に0.2～1℃の差が生じてしまった。理由として、クラスレートの生成が不安定であることや、目視による確認のための誤差などが考えられたため、熱分析装置によって各濃度の融解温度を測定し、それを凝固・融解温度とした（図1）。

これにより、TBAB水溶液は、0℃よりも高い温度でクラスレートを生成するという特長を確認できた。また、凝固・融解温度は濃度の高いほうが高くなるが、濃度35、40%ではほぼ同じで、これ以上高濃度にしても相変化の温度はほとんど変わらない事が分かった。

Fig1 Dependence of freezing point and melting point on TBAB concentration

TBAB 水溶液の凝固点の濃度依存性については、図 1 に示したように TBAB 水溶液濃度 20%~40% において 7.6℃~10.4℃ となっている。この濃度における粘度は、凝固点前においては安定した粘度を示すが、過冷却状態で濃度 30~40% の TBAB 水溶液では、凝固時の熱の放出などにより一度温度が上昇した後、凝固点まで下がる過程で固まり、またはシャーベット状となり測定不能であった。TBAB 水溶液濃度 20% のクラスレート生成直後においてはスラリー状結晶 (図 2) が観測された。

この状態では結晶ができている層と透明な層とに分かれてしまうため、粘度は凝固点後では安定しない。次にスラリー状結晶については、生成の条件などから TBAB 濃度 20% での結晶の成長を観測すると、初めは図 2 のような結晶ができるが、凝固点温度一定の条件で時間をかけ放置すると図 3 のようにスラリー液体内の結晶が集まり始め、最終的には観測容器の下部に凝着してしまう。

これは図 4 に示すように、固体の比重が液体より大きいためである。また、この生成した結晶の成長を見るため固体の固相率が時間とともにどのように変化するかを測定した (図 5)。このデータより液相よりも固相のほうが重く、固相の TBAB 含有量が元の水溶液より多くなっていることが分かった。しかし、初めの結晶の生成状況によりデータに差があることから、最初の結晶の数および結晶の大きさによりその後の成長が支配されるものと想像される。

4. 今後の課題

基本物性としては今後、凝固・融解潜熱や比熱の測定も行い、クラスレートの蓄熱材としての有用性について更に確認する予定である。

結晶構造の観点からは、まず、クラスレート水和物の蓄熱材としての安定化を図るため、スラリー結晶を絡ませないための添加剤などを用い、その場合の結晶の成長状態を観測する予定である。また、液相率と固相率より TBAB と水の分子結合比を出し、それより結晶の組成を明らかにしたいと考えている。

5. 参考文献

- ① 藤井石根、冷凍—第 71 巻 1.5 包接化合物蓄熱材
- ② 関信弘、蓄熱工学 1 基礎編、森北出版
- ③ 竹本喜一、宮田幹二、「包接化合物 - 基礎から未来技術へ -」東京化学同人 (1989)

Fig.2 Crystals from 20wt% TBAB solution

Fig.3 Crystals from 20wt% TBAB solution (after 18 hours)

Fig.4 Specific gravities of solid part and liquid part

Fig.5 TBAB concentration of solid part and liquid part