TBAB 水和物スラリーの基礎特性に関する研究*

熊野 寛之^{*1}, 斎藤 彬夫^{*1}
大河 誠司^{*1}, 後藤 祐介^{*2}

Study on Fundamental Characteristics of TBAB Hydrate Slurry

Hiroyuki KUMANO^{*3}, Akio SAITO,
Seiji OKAWA and Yusuke GOTO^{*3}Department of Mechanical Sciences and Engineering, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

The characteristics of TBAB (tetra-n-butyl ammonium bromide) clathrate hydrate slurries were investigated experimentally. Phase change temperature of TBAB hydrate slurry is from 5 to 10 °C, and it is suitable as a thermal storage material for air-conditioning. TBAB hydrate forms two types of hydrate, and solid fraction, hydration number and enthalpy of hydrate slurries were measured in each hydrate. Moreover, observations of adhesion of hydrate slurries to vessel wall as a heat transfer surface were carried out in order to confirm the temperature and concentration range to keep the slurry state. As the result, it was found that appropriate range of temperature of the slurries and initial concentration of the solution for thermal energy storage differ in each hydrate. Moreover, it was found that adhesion of hydrate slurries to the wall occurs in the condition of solid fraction of more than 25 wt.%.

Key Words: Clathrate Hydrate, Thermal Energy Storage, Slurry, Latent Heat

1. 緒 論

近年、電力需要の平準化を目的として、氷蓄熱システムが注目を集めている⁽¹⁾。特に、アイススラリーを用いるダイナミック型氷蓄熱システムは、氷粒子を直接搬送することが可能であり、高い熱負荷追従性があるため、システムの高効率化が期待されている。そのため、従来よりアイススラリーの生成、貯蔵、搬送に関して多くの研究がなされている。しかしながら、氷蓄熱システムにおいて、蓄熱材として用いられる水または水溶液の凝固点は、0 °C以下であり、冷房用途と考えると温度が低い場合、冷凍機のCOPの低下が危れない。

そこで最近、冷房用途に理想的な5~10 °Cを相変化温度とする物質として、臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)の包接水和物が注目されている。このTBAB水和物は、生成条件によってはスラリーを生成する特徴があり、この特徴を有効に活用すればシステムの高効率化が期待できる。

TBAB 水和物に関する研究として、McMullan ら⁽²⁾によって TBAB が包接水和物を形成することが明らかにされた。その後、この水和物を蓄熱材として利用するという観点から、TBAB 水和物の基礎的な特性の他、TBAB 水和物を蓄熱に利用した場合の有用性について、福岡ら⁽³⁾により報告がなされている。その他、TBAB 水和物の蓄熱特性や流動特性に関して、高雄ら^{(4)~(6)}により多くの検討がなされている。その他の研究として、Shimada ら⁽⁷⁾により TBAB 水和物の結晶の観察がなされている。また、Shimada ら⁽⁸⁾は、水和物が生成される際に、水和物結晶が溶液中のメタンなどを取り込む性質について明らかにしている。Darouret ら⁽⁹⁾は、TBAB 水和物スラリーの流動特性に関して実験的に検討を行い、圧力損失の測定などを行っている。さらに、Oyama ら⁽¹⁰⁾は、水溶液中で成長させた TBAB 水和物結晶を用いて DSC により融解潜熱、比熱などの計測を行っている。

以上、TBAB 水和物に関して、特に蓄熱材の観点から、その有用性や特定の条件での生成特性や蓄熱特性について検討がなされている。しかしながら、蓄熱材として利用する場合の搬送性や熱交換性に優れた水和物スラリーを対象として、その生成特性や蓄熱特性を踏まえた最適な使用条件や、スラリーを保持する温度

* 原稿受付 2006年5月11日。

^{*1} 正員、東京工業大学大学院理工学研究科(☎152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)。^{*2} 東洋エンジニアリング(株)(☎275-0024 習志野市茜浜2-8-1)。

E-mail: kumano@mech.titech.ac.jp

Fig. 1 Temperature variation during generation of hydrate

および濃度条件など、十分に把握されていないのが現状である。そこで本研究では、TBAB 水和物スラリーの生成特性および蓄熱特性に関して実験的に検討を行い、水和物スラリーを有効に利用する条件について検討し、水和物スラリーを用いた蓄熱システムの設計指針を与える、基礎資料の充実を図ることを目的としている。

2. TBAB 水和物スラリーの生成特性

臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) は、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$ で表される、常温常圧下において安定な、白色粉末状の物質で、適用される法令もない比較的安全な物質である。この TBAB の水溶液から生成される TBAB 水和物は、大気圧下で安定して存在し、その生成温度や水溶液の濃度に応じて、組成の異なる水和物の存在することが知られている。そこで、水和物が生成する際の挙動を把握するために、TBAB 水溶液を過冷却状態となる凝固点以下の一定温度に保持して水和物を生成し、その時の状態の変化の観察を行った。その一例として、20wt% の TBAB 水溶液を 5℃ に保持した場合の温度変化を図 1 に示す。水溶液は常にスターで攪拌されているが、攪拌をせずに水和物を生成した場合には、容器壁面などで結晶が成長し、スラリーを生成しない。時刻 0 秒において、試料は水和物を生成する前の水溶液の状態であり、水和物の生成温度より低い温度に保持されているために、過冷却状態となっている。約 300 秒において、1 回目の過冷却解消を起こし、水和物が生成される。このとき、水溶液は常に攪拌されているために、スラリーを生成する。その後、およそ 2000 秒において 2 回目の過冷却解消の起こっていることがわかる。この条件では、2

Fig. 2 Experimental apparatus

回目の過冷却解消後、ビーカー壁に水和物が固着してしまい、スラリーを維持しなかった。これらの観察より、2 回目の過冷却解消前後での水和物の組成は異なるものと思われる。また、水溶液の濃度によっては、1 回の過冷却解消しか起こさない場合もあり、水溶液の濃度によって生成される水和物も異なると考えられるため、それぞれの組成と生成される温度および濃度条件を明確にする必要があるものと思われる。

そこで次に、水和物を生成する前の水溶液の初期濃度と、水和物生成後の液相濃度と温度の関係の把握を行った。図 2 に、実験装置を示す。三角フラスコに初期濃度が 10~30wt% の TBAB 水溶液 50g を充填し、恒温槽内でスラリーを生成した後に、スターで常に攪拌しながら平衡状態になるまで十分な時間保持し、その時の温度とスラリーの液相の濃度を測定した。液相の濃度は、屈折率から濃度を求める濃度計を用いて測定した。あらかじめ、濃度が既知の水溶液を用いて、屈折率と濃度の関係を把握しておき、測定の際の屈折率から濃度に換算した。また、各濃度の水溶液に対して、恒温槽の温度を 0.5℃ 程度変化させ、平衡状態に達した後に濃度および温度を計測する過程を、順次繰り返して測定を行ったが、平衡に達するまでの時間は、固相率の変化量によって異なるものの、少なくとも 1 時間程度一定温度に保持している。図 3 に、スラリー中の液相の濃度と平衡状態における温度の関係を示す。これより、異なる初期濃度から生成された水和物でも、同様の平衡状態に達している場合もあることから、液相の濃度と温度の関係は、水溶液の初期濃度に依存しないことがわかる。また、濃度と温度変化に 2 系列の平衡状態が存在することから、2 種類の水和物の存在することが確認できる。なお、図 3 の結果は、Oyama

Fig. 3 Relation between concentration and temperature of solution in hydrate slurry

ら⁽¹⁰⁾によって得られた、水溶液中で成長する水和物結晶の観察から TBAB 水和物の相図と、同様な傾向を示していることから、攪拌しながら生成した水和物スラリーの存在する条件は、静的に成長した水和物結晶の相図と同様な傾向であることがわかる。また、ここでは、高濃度で生成するものを第 1 水和物、低濃度で生成するものを第 2 水和物と定義することとする。

さらに、2 種類の水和物の違いを把握する目的で、それぞれの水和物の水和数の測定を行った。初期濃度が 10～30wt% の水溶液 50g を三角フラスコに充填し、恒温槽で冷却することにより水和物スラリーを生成した後に、試料温度と同じ温度に設定された恒温室内で、吸引濾過により固液分離を行った。さらに吸湿性の紙を用いて十分に水分を取り除いた後に、水和物結晶のみを取り出して融解させ、濃度を測定することにより、水和数の測定を行った。なお、スラリーは、十分な時間、平衡状態を保った後に固液の分離を行った。また、それぞれの水溶液初期濃度において、平衡状態の温度を 1℃から 4℃程度変化させて複数回の測定を行っている。図 4 に水和数の測定結果を示す。ここでは、複数回の測定において得られた水和数の範囲を示している。なお、初期濃度 10wt%、25wt%、30wt% においては、過冷却解消は 1 回しか起こらなかった。また、15wt% および 20wt% では、2 回の過冷却解消が起こり、15wt% については、それぞれの解消後の水和数を測定した。しかし、20wt% の 2 回目の過冷却解消後の水和物は、生成される水和物の量が多く、固液の分離が十分にできなかったため、1 回目の過冷却解消後の結果のみを示してある。これより、水和数として 2 種類の水和物が生成されていることが確認でき、1 回目の過冷却解消後および濃度の高い溶液からは、水和

Fig. 4 Hydration number of the samples

数の小さな第 1 水和物が生成され、2 回目の過冷却解消後および濃度の低い溶液からは、水和数の大きな第 2 水和物が生成されていることがわかる。また、水溶液の初期濃度および温度によらず、第 1 水和物の水和数は約 29、第 2 水和物の水和数は約 44 であることがわかった。従来の研究における測定例として、Oyama ら⁽¹⁰⁾が、水溶液中で成長させた水和物結晶の水和数の測定を行い、第 1 水和物が 26、第 2 水和物が 38 という結果を得ている。本研究の測定では、Oyama らの結果と比較して若干大きな値を示しているが、これは攪拌を伴い、スラリーとして水和物が成長したことにより、水和数が大きくなったものと考えられる。

これらの結果を踏まえ、それぞれ水和物の水和数および温度と液相濃度の平衡状態の関係から、任意の水溶液初期濃度および温度に対する固相率を求めることができる。図 5 にスラリー生成前の水溶液の初期濃度および温度と固相率の関係を示す。これより、水和物の組成によって、同じ固相率でも存在する温度域の大きく異なることがわかる。

以上の結果より、水和物の平衡状態や水和数については把握することができたものの、水和物が形成されるメカニズムや、第 1 水和物から第 2 水和物に移行する過程については、十分な知見が得られていない。そこで、水和数の測定結果を用いて、第 1 水和物から第 2 水和物の変化の様子を観察した。ここでは、初期濃度 15wt% の水溶液の 2 回目の過冷却解消直後の水和物の水和数の時間変化を測定した。図 6 に水和数の変化と図 7 にその際の試料温度の時間変化を示す。速やかに 1 回目の過冷却を解消させるために、水溶液の入った試料容器を一時的に 0℃程度にして過冷却を解消した後、5℃に設定した恒温槽内に設置した。その後、

(a) 1st hydrate slurry

(b) 2nd hydrate slurry

Fig. 5 Diagram of solid fraction in hydrate slurries

約 1000 秒後に 2 回目の過冷却解消の起きていることがわかる。時刻 0 が、2 回目の過冷却解消が起こった時刻である。これより、60 秒程度で第 2 水和物の水和数に変化していることがわかる。また、試料の温度の時間変化より、平衡状態に達するまでの温度変化に比べて、水和数の変化は短時間であることから、第 1 水和物から第 2 水和物の変化は、非常に短時間で起こり、その後、徐々に温度を低下させながら、第 2 水和物の量を増加させるという過程を経るものと思われる。

3. TBAB 水和物スラリーの蓄熱特性

水和物スラリーを蓄熱材として利用するためには、その蓄熱量を含めた蓄熱特性の把握が重要となる。特に、TBAB 水和物スラリーは、先にも述べたとおり 2 種類の組成が存在するため、それぞれの蓄熱特性を把握し、最適な条件で使用する必要がある。そこで、それぞれの水和物の融解潜熱の測定を行った。

Fig. 6 Variation of Hydration number

Fig. 7 Temperature variation during generation of hydrate

融解潜熱の測定には、示差走査熱量計 (DSC) を用いることが一般的であるが、DSC のサンプルは数 mg と微量であるために、固液が共存したスラリー中の固相の質量を正確に把握することが難しく、融解潜熱の正確な測定が極めて困難である。そのため本研究では、多量の試料を用いて、試料に与える熱量と温度変化の関係から水和物の融解潜熱の測定を行った。

図 8 に、装置の概略図を示す。断熱材で覆われた 500ml のデュワー瓶に、あらかじめ生成された水和物スラリーを 200ml 充填し、ヒーターで加熱する。この際のヒーターの加熱量と温度の変化を計測した。温度分布をなくすため、試料はスラリーによって常に攪拌されている。また、外気の影響を排除するため、デュワー瓶は試料と同程度の温度に制御されたインキュベーター内に設置されている。試料には、初期濃度 15wt% の水溶液から生成した第 1 水和物および第 2 水和物スラリー、初期濃度 20wt% の水溶液から生成し

Fig. 8 Experimental apparatus

Fig. 9 Relation between enthalpy of hydrate slurries and temperature

た第1水和物スラリーを用いた。図9に、測定より求めたスラリーの温度とエンタルピーの関係を示す。ここでは、12℃におけるエンタルピーを0kJ/kgとしている。これより、第1水和物に比べて、第2水和物のエンタルピーの方が、温度に対する変化が大きくなっていることがわかる。

また、図5で示したように、初期水溶液濃度と温度および固相率の関係が得られている。この関係を用いて、ある温度変化に伴う固相率の変化と、本実験により得られたエンタルピーの変化から、液相の顕熱および希釈熱などを考慮することにより、水和物の単位質量あたりの潜熱量を求めることができる。ここで、希釈熱はNakayama⁽¹¹⁾により得られた結果を用いた。また、図8で示した装置により、水溶液の温度変化と与えた熱量の関係から水溶液の比熱を求めたところ、20wt%の水溶液の比熱は4.0kJ/(kg·K)であった。その他の濃度については、水の比熱(4.2kJ/(kg·K))を用い

て、線形補間して使用した。水和物の比熱については、スラリーを固液分離した後、DSCを用いた測定を行い、第1水和物および第2水和物のいずれの比熱も2.0kJ/(kg·K)であった。これらの値を用い、第1水和物および第2水和物の潜熱量の算出を行った。その結果、それぞれの融点(第1水和物12.9℃、第2水和物11.0℃)における融解潜熱は、第1および第2水和物いずれも215kJ/kg程度であり、水和物の組成にはほとんど依存しないことがわかった。Oyamaら⁽¹⁰⁾によるDSCでの測定結果では、第1水和物が193kJ/kg、第2水和物が200kJ/kgと報告されている。本研究の結果は、Oyamaらの結果と比べると、若干大きな値を示しているが、水和数の違いと同様、攪拌を伴いながら生成された水和物であることに起因すると思われる。なお、本研究では、水和数の測定結果に基づいた固相率の変化から融解潜熱を算出しているため、融解潜熱の測定精度は、水和数の測定精度に依存することとなる。

この結果を用い、スラリー生成前の水溶液の初期濃度とスラリーの温度に対する、スラリーの保有冷熱量の関係を計算した。図10に、第1および第2水和物それぞれの結果を示す。水和物が融解する温度を0kJ/kgとしている。著者の一部によって、相変換温度が変化すると、固相と液相の比熱の差に起因して、見かけの融解潜熱も変化することがわかっている⁽¹²⁾。ここでは、温度変化に伴う潜熱量の変化と、液相部分の濃度変化に伴う比熱の変化も考慮に入れて、計算を行っている。これより、高濃度の水溶液から生成される第1水和物は、比較的高温度での蓄熱に適していることがわかる。一方、低濃度の水溶液から生成される第2水和物は、低温度での蓄熱に適しており、それぞれの水和物において蓄熱に適切な条件のあることがわかる。

4. 固化の条件の検討

水和物スラリーを様々な水溶液初期濃度および温度で生成したときに、条件によってはスラリー状態を維持せず、伝熱面となる容器壁面で固化し、容器壁に付着する条件のあることがわかった。例えば、図1で示した初期濃度20wt%の水溶液を5℃に保持した条件では、1回目の過冷却解消後の第1水和物生成後には、スラリーを維持するのにに対し、2回目の過冷却解消後の第2水和物生成後には、スラリーを維持せず、容器壁面から固化してしまう現象が観察された。これは、初期濃度および保持する温度が同じであっても、第1水和物と第2水和物では固相率が異なり、第2水和物ではスラリーを維持できないほど、固相率が上昇してしまったためと考えられる。伝熱面となる容器壁面に

(a) 1st hydrate slurry

(b) 2nd hydrate slurry

Fig. 10 Diagram of enthalpy of hydrate slurries

スラリーが付着すると、流動性が失われるだけでなく、固化した水和物が熱抵抗となるため、熱交換性能の低下につながってしまう。そこで、スラリーを維持する条件の把握を目的として、スラリーを徐々に冷却したときの、壁面に付着する温度条件などについて検討を行った。なお、壁面への付着の条件を検討する場合、壁面の材質、性状、冷却速度などが重要なパラメータとなるが、ここでは、水和物スラリーの流動特性のみを抽出するために、できる限り平衡状態に近い条件で冷却した場合の付着の条件を観察することとした。

直径 74mm の PYREX ガラス製のビーカーに 100ml の水和物スラリーを充填し、直径 52mm の攪拌円筒をビーカー内に同心円状に設置した後、図 2 で示した恒温槽を用いてスラリーを徐々に冷却しながら、付着の状況を観察した。なお、先にも述べたとおり、TBAB 水和物は、スラリーを維持するために常に攪拌する必要があるが、図 2 で示す攪拌子を用いた場合には、容

(a) 1st hydrate slurry

(b) 2nd hydrate slurry

Fig. 11 Diagram of adhesion of hydrate slurries

器内の流速分布などを定量的に把握することが困難である。そこで、現象を整理する上でより簡単にするために、本研究では、同心円筒で攪拌を行うこととした。パラメータとして、水和物生成前の水溶液の初期濃度と温度を変化させた。本実験において、冷却速度も重要なパラメータの一つであるが、できる限り平衡状態を保持しながら冷却した場合の状況を把握することとし、0.5K/h の速度で冷却して実験を行った。また、攪拌円筒の回転数は、60rpm と 180rpm の二つの条件で実験を行った。

図 11 に、第 1 水和物および第 2 水和物それぞれの壁面への付着の状況を示す。○は付着が起らない場合、△は部分的に付着が見られた場合、×は壁全体で付着が見られた場合を示している。また、図には固相率も同時に示してある。これより、回転速度が高くなると、付着しにくくなる傾向が見られるものの、固相

率として 25wt% 程度以上の場合に、壁面付着が起きやすくなることがわかった。また、攪拌円筒の直径を 42mm として同様の検討も行ったが、傾向はほとんど同じであり、25wt% 程度以上になると壁面への付着が起りやすくなることがわかった。

以上の結果をもとに、水和物スラリーを用いた蓄熱システム構築の指針を得ることができる。具体的には、システムの仕様に応じて、蓄熱温度と水和物スラリーに必要とされる冷熱量が決定される。これより、図 10 から蓄熱材となる TBAB 水溶液の初期濃度を求めることができる。さらに、図 5 より、蓄熱時のスラリーの固相率を把握することができ、固相率の値から伝熱面への付着の有無を把握することができる。これらの条件から、スラリーを維持するために伝熱面から水和物を掻き取るなどの特殊な機構の必要性など、システムの概要の把握が可能となる。

5. 結 論

TBAB 水和物スラリーの生成特性および蓄熱特性に関して実験的に検討を行い、以下の結論を得た。

(1) TBAB 水溶液から生成される、2 種類の水和物の平衡温度と濃度の関係を把握するとともに、水和数の測定を行った。さらに、水和数および平衡温度と濃度の関係から、任意の水溶液初期濃度と温度に対する固相率を把握することができた。これより、水和物の組成によって、同じ固相率でも存在する温度域が大きく異なることがわかった。

(2) 2 種類の水和物の潜熱をそれぞれ測定し、組成によらず 215kJ/kg 程度であることがわかった。また、水溶液初期濃度と温度に対する固相率の関係をを用いて、それぞれの水和物スラリーの冷熱量を示すことができた。

(3) 水和物がスラリーを維持する条件の把握を目的として、水和物スラリーを徐々に冷却した際のガラス容器壁面への付着の状況の観察を行った。その結果、いずれの水和物においても、固相率としておよそ 25wt% 以上の場合に、壁面付着が起きやすくなることがわかった。

謝 辞

本研究は、日新製糖奨学育英基金の援助を得て行われたものであり、記して謝意を表する。

文 献

- (1) Saito, A., Recent Advances in Research on Cold Thermal Energy Storage, *International Journal of Refrigeration*, Vol.25(2002), pp.177-189.
- (2) McMullan, R., Jeffrey, G. A., Hydrates of the Tetra n-Butyl and Tetra i-Amyl Quaternary Ammonium Salts, *Journal of Chemical Physics*, Vol.31, No.51959 pp.1231-1234.
- (3) Fukushima, S., Takao, S. et al., Development of High-density Cold Latent Heat with Clathrate Hydrate, *NKK Technical Review*, Vol.166(1999), pp.65-70.
- (4) Takao, S., Ogoishi, H. et al., New Air Conditioning System Using Hydrate Slurry, *NKK Technical Review*, Vol.174(2001), pp.6-11.
- (5) Tanasawa, I., Takao, S., Low-temperature Thermal Storage Using Clathrate Hydrate Slurries of Tetra-n-butylammonium Bromide, *Proceedings of 12th International Heat Transfer Conference*, (2002-8) in CD-ROM.
- (6) Takao, S., Sonoda, K., Hayashi, K., Reduction of Pumping Power by utilizing the Clathrate Hydrate Slurry, *Proceedings of 2002 JSRAE Annual Conference*, (2002-11), pp.377-380.
- (7) Shimada, W., Ebinuma, T. et al., Free-growth Forms and Growth Kinetics of Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate Hydrate Crystals, *Journal of Crystal Growth*, Vol.274(2005), pp.246-250.
- (8) Shimada, W., Ebinuma, T. et al., Separation of Gas Molecule Using Tetra-n-Butyl Ammonium Bromide Semi-Clathrate Hydrate Crystals, *Japanese Journal Applied Physics*, Vol.42(2003), pp.L129-L131.
- (9) Darboure, M., Courmil, M., Herri, J. M., Rheological Study of TBAB Hydrate Slurries as Secondary Two-phase Refrigerants, *International Journal of Refrigeration*, Vol.28(2005), 663-671.
- (10) Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., Narita, H., Phase Diagram, Latent Heat, and Specific Heat of TBAB Semiclathrate Hydrate Crystals, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.234(2005), 131-135.
- (11) Nakayama, H., Heats of Fusion and of Solution of Quaternary Ammonium Halide Clathrate Hydrates, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, Vol.55(1982), pp.389-393.
- (12) Kumano, H., Asaoka, T., Saito, A., Okawa, S., Study on Latent Heat of Fusion of Ice in Aqueous Solutions, *Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers* Vol.22, No.3(2005), pp.209-216.