

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04213

研究課題名(和文) 金属箔ベルト法を用いたTBABセミクラスレートハイドレートの生成

研究課題名(英文) Continuously Making of TBAB Hydrate by Using a Metallic Foil Belt

研究代表者

寺岡 喜和 (Teraoka, Yoshikazu)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：10365025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属箔ベルト生成法を用いてTBABハイドレートを生成する実験を行い、TBABハイドレートの結晶成長について議論した。水溶液濃度40%では、タイプA水和物のみが出現し、生成速度1mm/min以下では結晶成長支配、それより高速になると核生成支配の凝固により連続生成が可能となることを生成過程の観察により明らかにした。一方、水溶液濃度10%では、主としてタイプBを含有する板状固相を連続的に取得できるものの、タイプAの存在も確認された。これは、タイプBの結晶成長速度が著しく低いため、ある程度の生成速度では水溶液濃度上昇を伴う氷結晶の発生が避けられないことに起因すると結論付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで知見の少ないTBABハイドレートの高過冷度域において、二種類の異なる結晶構造の結晶挙動を明らかにした。また、従来法と大きく異なる、安定かつ高速、固液分離が容易などの特徴を持つ新たな生成方法を提案した。これらの成果は、現在、検討されている蓄熱やガス分離等への展開において、限界生成速度などのシステム設計の指針、スラリー搬送の閉塞や冷却面での固着などの解明、結晶選択的生成技術の確立など様々な観点から貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：This study conducted an experiment to make plate-like TBAB hydrate using a metal foil belt and discussed growth of TBAB hydrate crystal. Wherein an aqueous solution concentration is 40w%, only type A hydrate appears. From the observation of the process, at a velocity of 1 mm / min or less, crystal growth is dominant. In contrast at higher speeds, continuous formation is possible by nucleation-dominated solidification. In the case of 10w%, a plate-like solid phase mainly containing type B could be continuously obtained, but the existence of type A was also confirmed. It was concluded that this is because growth rate of type B crystal is extremely low, and ice crystals that cause an increase in the concentration of the aqueous solution are unavoidable at a certain velocity.

研究分野：熱工学

キーワード：結晶成長 水和物 凝固

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

包接水和物は、産業技術への活用が期待され多くの研究がなされてきた。高いガス包蔵性を利用したガスの貯蔵・輸送技術、生成熱・解離熱を利用した蓄熱技術、選択的反応を利用したガス分離・回収技術などが挙げられる。その中でも TBAB ハイドレートは、常圧下で生成可能であり、融点が 5~12°C であることから、冷房用蓄熱材への活用が期待されている。従来の氷蓄熱と比較し、冷房に最適な融点を持つため冷凍機の負荷が小さく、スラリー状態で生成することが容易であるため高い搬送性を有する。更に、TBAB ハイドレート生成時に特定の気体分子を結晶内に取り込む特性があるため、ガス捕集・分離・貯蔵技術への応用が期待されている。

しかし、包接水和物の活用には低生成速度が実用化への障害になることが多い。この TBAB ハイドレートは、構造・水和物が異なる 2 種類の結晶が出現すること、また、水溶液濃度や温度によってそれら結晶の成長の優先性が変化することから、その凝固過程が複雑になり、不明な点が多いのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、はじめに、固体壁面と接した過冷却状態の TBAB 水溶液中を成長する TBAB ハイドレート結晶を観察し、温度及び濃度が結晶の成長速度や結晶形状に与える影響を明らかにする。次に、金属箔ベルトを用いた生成方法にて TBAB ハイドレートを生成し、凝固先端の結晶状態の観察を行う。その際、この生成方法の特徴である生成速度の保持と調整が容易であることを利用し、結晶成長や結晶選択特性に与える生成速度の影響について定量的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

以下の 3 つの実験を実施することで研究を進める。

(1) 微小スケール観察

図 1 に用いた実験装置を示す。上側アクリル板と下側ガラス板の間に厚さ 0.5 mm のスペーサーによって設けられた空間に TBAB 水溶液を満し、ガラス板の直下の冷却液でガラス板および水溶液の温度を凝固点以下の一定温度に保持する。核生成により生じた TBAB ハイドレートは、ガラス板表面を成長する。その様子を上方からの顕微鏡により偏光観察を行った。

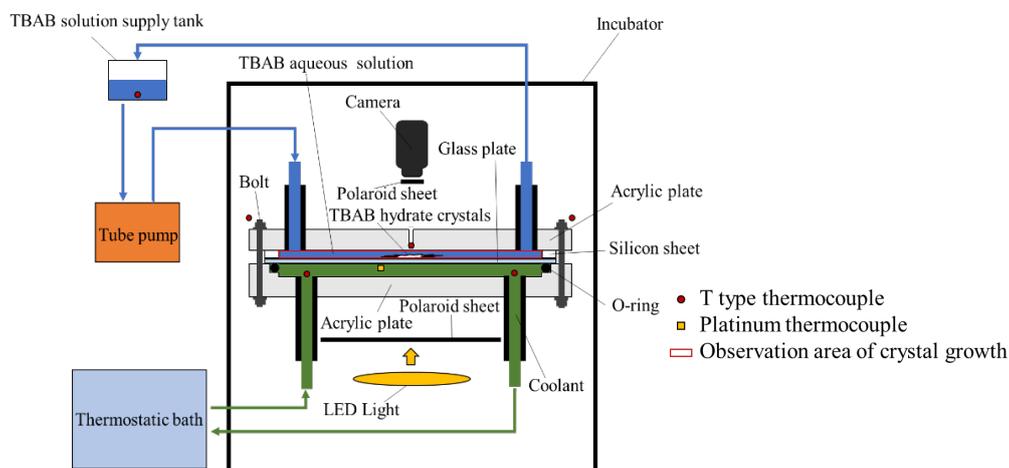


図 1 微小スケール観察装置

(2) 金属箔ベルト生成

本実験のために製作した金属箔ベルト生成装置の概要を図 2 に示す。2 本のローラーによって引張されたステンレス製金属箔ベルト（厚さ 0.1 mm、幅 150 mm、周長 577 mm）は、ステッピングモーターにより速度制御され回転することが可能である。TBAB 水溶液は、ベルト外側下面に接する水槽に満たされ、攪拌されつつベルトを介して冷却板によって冷却される。冷却板に接するベルトの下面（140×100 mm、以降、冷却面と呼ぶ）で TBAB 水和物を生成させ、ベルトを一定速度で送ることで、板状の TBAB 水和物を連続生成することが可能である。ベルト上流側の固相先端の凝固の様子は、カメラ A により観察する。排出された板状の固相（以下、固相層）で白濁なく透明なものについては、透過偏光観察をカメラ B にて行った。

(3) 準静的融解による結晶種組成分析

アクリル容器内に固液分離のための多孔シートを設置し、その上部に金属箔ベルト生成装置によって生成された固相層を設置する。容器内温度を長時間間隔でステップ的に上昇させるこ

とで、準静的に融解させた。その様子を上部からのカメラで撮影し、融液を十分に攪拌した上でその濃度を計測した。

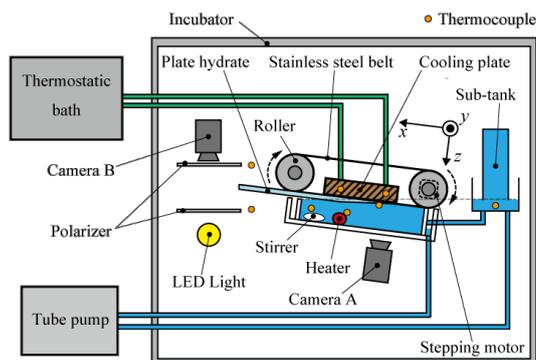


図2 金属箔ベルト生成装置

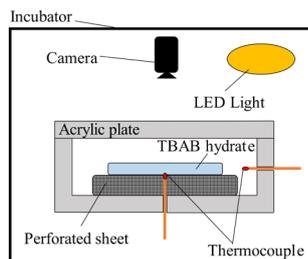
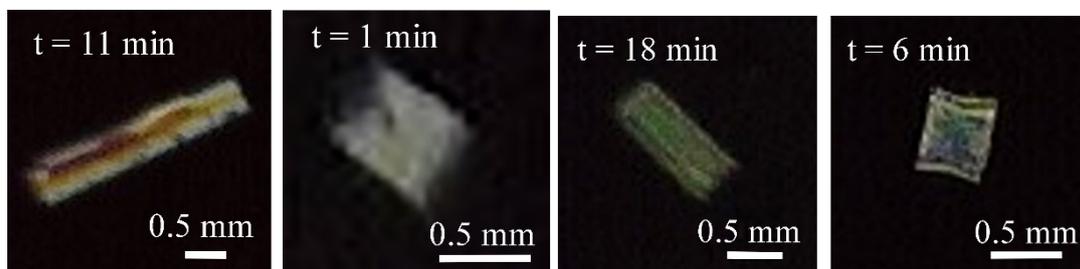


図3 融解過程観察装置

4. 研究成果

(1) ハイドレート結晶初期結晶の観察

成長初期のTBABハイドレート結晶の観察画像を図4, 5に示す。図中に示す時間は結晶の出現を確認した時刻を0とし、出現した結晶タイプの凝固点との温度差を過冷度 ΔT として示している。観察から、タイプA, Bともにその初期結晶は矩形となり、低過冷度になるほど、また、タイプBよりAの方がその異方性が強くなる傾向を持つことが確認された。



(a) $\Delta T = 2.9$ K

(b) $\Delta T = 8.8$ K

(a) $\Delta T = 2.7$ K

(b) $\Delta T = 5.4$ K

図4 濃度40wt%タイプA単結晶の成長

図5 濃度10wt%B単結晶の成長

(2) ハイドレート結晶の成長速度

以上のような観察画像から、各条件における結晶成長速度を取得した。40wt%におけるタイプAの場合、固液それぞれの濃度がほぼ等しいことから、成長速度は時間によらずほぼ一定となる。対して、10wt%のタイプBは、固相が高濃度であることで凝固進行とともに水溶液濃度の低下が発生し、成長速度が時間とともに低下する。ここでは、成長開始直後の最も成長速度が高い値を抽出し、過冷度とともにプロットしたグラフを図6として示す。両タイプともに過冷度の増加とともに成長速度が増加するが、タイプAは最大で10倍程度タイプBより高い成長速度を持つことが分かる。

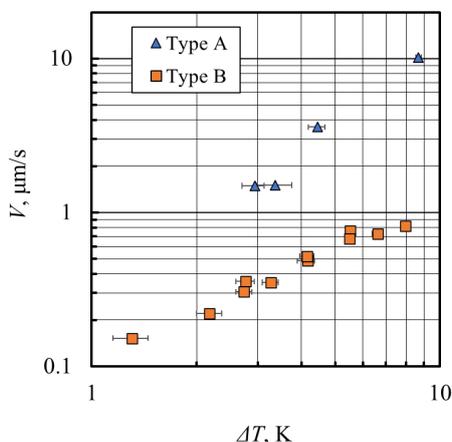


図6 ガラス面上を伝播するTBABハイドレート結晶の初期成長速度

(2) 金属箔ベルト固相生成の安定条件

金属箔ベルト固相生成装置を用いて10および40wt%のTBAB水溶液を冷却し、一定速度で

ベルトを送った結果、特定の実験条件下において固相層を取得可能であることを確認した。連続生成可否の条件を図7に示す。横軸はベルト送り速度 V_b 、縦軸は冷却板温度 T_{cp} を表している。本研究では、固相先端の形状や位置がほぼ一定、かつ十分な厚さを有して固相層を回収できた条件を連続生成可能とし、その一方で、固相の先端位置がベルト移動に追従できず後退する、または、固相層の厚さが薄く回収が困難な条件を連続生成不可能と判断した。プロットから、高 V_b 、高 T_{cp} であるほど固相層の回収は困難になることから、図中の青色の領域では連続生成可能、黄色の領域では連続生成不可能であることが推測できる。

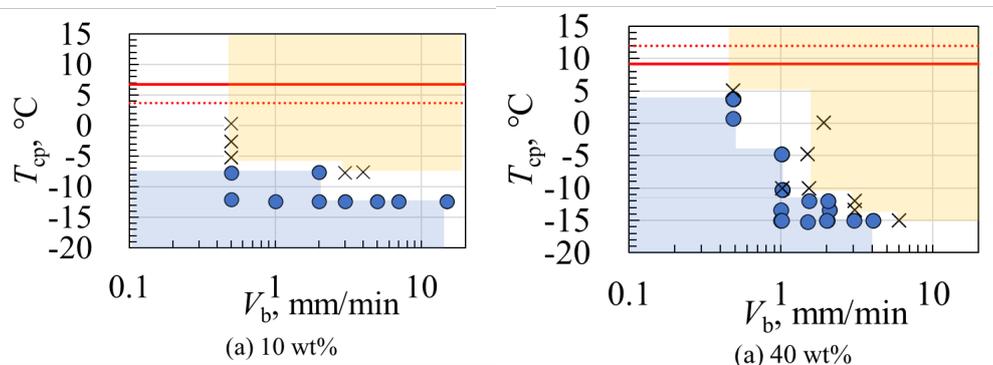


図7 固相層連続生成可能条件（青丸は生成可，×は生成不可）

(4) 凝固先端の構想層の観察

40wt%水溶液の連続生成可能な条件における凝固先端の冷却面垂直方向からの観察結果を図8に示す。界面形状（点線部分）を比較すると、(a)では、凹凸の少ない弓形状であるのに対し、(b)では、凹凸が多くみられる。また、この界面前方に結晶が存在していることが確認できる。これは、高速度域では結晶成長がベルト速度に追従できないが、核生成が発生することで安定した固相生成を維持していることを示している。

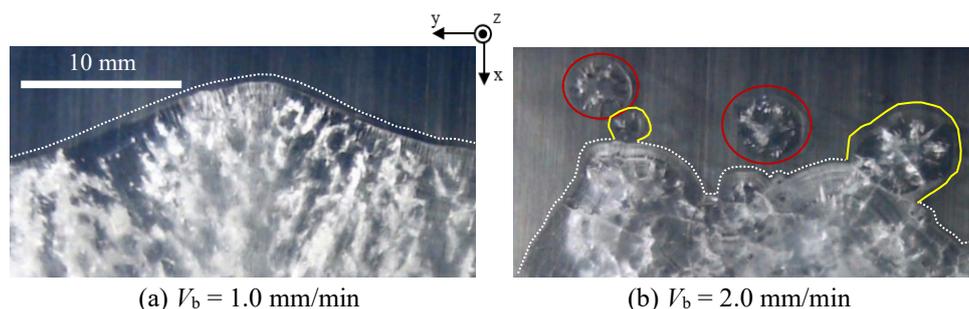


図8 濃度40w%における固相層先端の様子

10wt%の安定生成条件における凝固先端の観察結果を図9に示す。低速度である(a)は固相がすべて白濁している、一方、高速度である(b)においては白濁する結晶の前方に透明な固相部分が存在することを確認した。この透明な固相は、ベルト送り速度を大きくするほど領域を拡大する傾向があった。この透明な固相は、TBAB水和物の結晶成長速度と比べて極めて大きな $V_b \approx 15.0$ mm/minでもベルトと同等の速度で成長したことから、氷結晶と推測される。さらに、氷表面上に観察された白い点は、凍結濃縮によって水溶液のTBAB濃度が高められたことによって核生成したTBAB水和物であると考えられる。

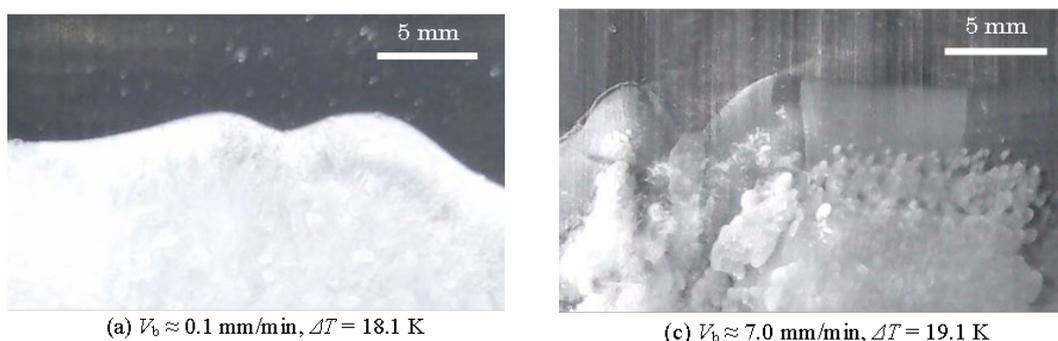


図9 濃度10w%における固相層先端の様子

(5) 濃度 10w% で生成した固相層の結晶種組成

濃度 10w% において各ベルト送り速度 V_b において生成した固相層の TBAB 濃度 C_s を図 10 に示す. 同じベルト送り速度でばらつきがあるものの, ベルト送り速度の増加に伴って C_s が減少し, 徐々に水溶液濃度に漸近していることが分かる. 高 V_b 条件下では, 固相形成時に氷の割合が増大するためと推測する. なお, 固相層は取り出しまでに 8 °C 程度に保たれた水槽内, 及び, 恒温庫内を移動するため, 固相層内の氷は融解し, 固相から離脱, もしくは固相内に液相として残留すると考えられる.

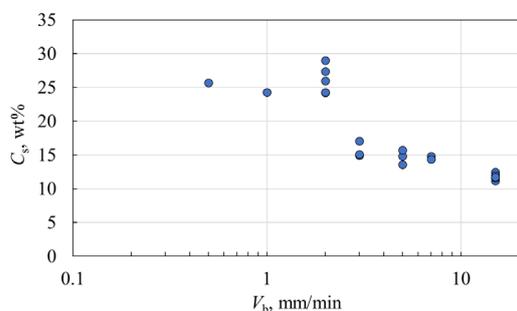


図 10 濃度 10w% における固相層濃度とベルト送り速度

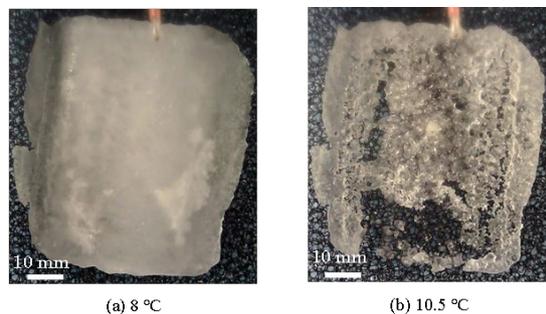


図 11 準静的融解時の固相層

生成した固相の結晶状態をより検討すべく, $V_b = 0.5 \text{ mm/min}$ で採取した質量 12.63 g, 最大厚さ 5 mm 程度の固相について, 温度を十分に長い時間間隔で段階的に上昇させて融解した時の様子を観察した. 各温度において一定時間保持した際の観察結果を図 11 に示す. 固相は, ベルトに接していた面が下側となるように置かれている. 8 °C 程度では固相層が融解する様子は見られず, さらに固相温度を上昇させて 10.5 °C 程度に保持した過程で固相の大半が融解することを確認した. 10.5 °C において液相, 及び, 残留した固相の TBAB 濃度を測定した結果, それぞれ 23.7 wt%, 36.7 wt% であった. タイプ A, B の調和融点濃度, および, 融点から, 残留した固相はタイプ A, 融解した部分はタイプ B であると言える. このことから, 生成した固相はタイプ A, B, 及び液相から成ると仮定し, 特定の条件下ではあるものの組成比の算出を行った. 以下の仮定によって計算モデルを構築し, 用いた数値を表 1 に示すとおりである.

- i) 液相はタイプ A, B いずれかに取り込まれる (両タイプに接する液相は平衡状態では最終的にいずれかの相に取り込まれるため)
- ii) 水溶液はその温度における接したタイプの平衡濃度に維持される
- iii) 固相界面間での溶質移動は生じない

計算結果を表 2 に示す. 組成比としては, タイプ B が最も高く, 水溶液, タイプ A の順となった. 10 wt% TBAB 水溶液濃度において, タイプ B の凝固点温度が最も高いにも関わらずこのような結果となったのは, 固相形成時に成長する氷によって凍結濃縮が発生し, タイプ A が生成したためと推測する.

表 1 組成比計算に使用した物性値及び実験値

Congruent melting point concentration of Type A	40.8 wt%
Congruent melting point concentration of Type B	32.0 wt%
Type A equilibrium concentration at 8 °C	17.3 wt%
Type B equilibrium concentration at 8 °C	14.0 wt%
Type A equilibrium concentration at 10.5 °C	25.2 wt%

表 1 $V_b = 0.5 \text{ mm/min}$ で生成した固相層の 8 °C における組成比計算結果

	8 °C
Type A	12.6 %
Type B	45.7 %
Aqueous solution in Type A	2.6 %
Aqueous solution in Type B	39.1 %

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 手塚慶典, 中瀬雅寅, 寺岡喜和
2. 発表標題 金属箔ベルトを用いて連続生成されるTBAB水和物の結晶成長
3. 学会等名 第41回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手塚慶典, 吉田賢央, 寺岡喜和
2. 発表標題 冷却固体面上を伝播するTBAB水和物結晶の形状と成長速度
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	手塚 慶典 (Tetsuka Yoshinori)		
研究協力者	中瀬 雅寅 (Nakase Masatora)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------