

油中水滴型エマルジョンハイドレートの伝熱特性における含水率の影響

日大生産工 (院) ○中島 剛 日大生産工 中川 一人
 日大生産工 古川 茂樹 日大生産工 山崎 博司

1. 諸言

ハイドレートは水分子が籠状態に結合しゲスト分子を補足した構造を有し、メタンハイドレート、二酸化炭素ハイドレートに見受けられるように、ゲスト分子の液化保存に対して水を媒体とすることにより圧力条件、温度条件が著しく緩和されることが特徴である。一方で、ハイドレートは氷状物質であるため氷塊としての輸送は困難であり、流動性¹⁾に関する実験的検討が行われている。過去の研究で油中水滴形エマルジョンの分散微小滴内にテトラヒドロフランハイドレートを生成することにより、スラリが凝集しない流動性の高いハイドレートが生成できることが確認された。ここではエマルジョンハイドレートについて、その伝熱特性を実験的に検討した。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置の概要を示す。実験装置は、実験容器、冷却系、電流・電圧計測システム、直流安定化電源およびコントローラで構成されている。実験容器の上部は、上蓋によって密閉されている。上蓋には、攪拌機、電極、熱電対および凝縮器を取り付けている。熱電対により密閉容器内の液相の温度を測定する。攪拌機は、ハイドレート生成およびハイドレートスラリと温度を均一化するために用いた。実験容器を恒温庫内に収納し、実験時の実験試料温度を制御した。

伝熱面には、直径0.2 mmの白金細線を用い、長さは80 mmとした。本実験の電力供給系および計測系は、一台のパーソナルコンピュータにGP-IB接続され、プログラムにより集中制御されている。実験はハイドレート生成後、定電流条件で電流値を階段状に変化させることにより行った。電流値は0.2 A から 7.0 A まで0.2 A 間隔で増加させ、10 秒間隔で60 秒間行った。実験に使用したエマルジョンは、ジメチルシリコンオイルと超純水および界面活性剤で構成した。界面活性剤は非イオン系であるソルビタンモノオレエート (レオドール

SP-O10 V, 花王 (株), HLB=4.3) を混入させ、油中水滴形エマルジョンとした。界面活性剤は体積比率で0.03とし、含水率は0.1~0.2の範囲で変化させた。ハイドレートゲスト分子としては、大気圧条件下277 Kでハイドレートを生成するテトラヒドロフラン (C₄H₈O, 融点164.7K, 以後 THF) を用いた。ハイドレートの分子構成から、THF 混入量は水分量に対し体積比0.2であり、その場合にハイドレート生成温度277 Kを示す³⁾。一方、THFはシリコンオイルにも溶解するため、水への配分を考慮し、エマルジョンに対しTHFの体積比0.2とした。シリコンオイル、純水、THFおよび界面活性剤を所定量で混合し、ホモジナイザを用いて10000 rpm程度で約1~5分攪拌して供試エマルジョンを作成したのち、冷凍庫内で弱攪拌を行いながら冷却した。

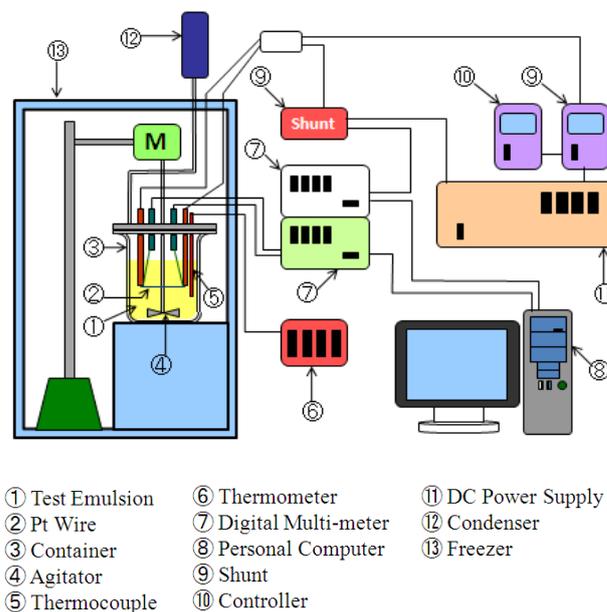


Fig.1 Schematics of experimental apparatus

Effect of water content in Heat Transfer Characteristics of Water-in-Oil Emulsions Hydrate

Takeshi NAKASHIMA, Kazuto NAKAGAWA, Shigeki FURU KAWA and Hiroshi YAMASAKI

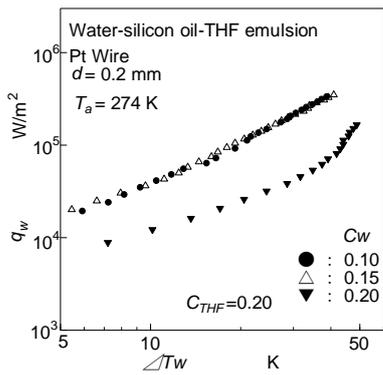


Fig.2 Effect of water content on heat transfer characteristics in W/O emulsion with THF hydrate

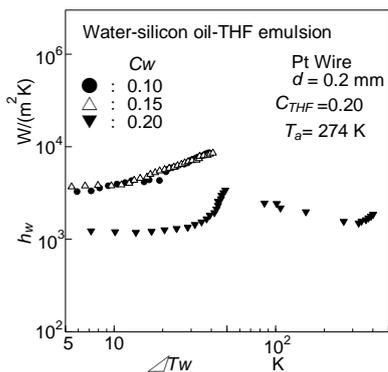


Fig.3 Heat transfer coefficient of W/O emulsion with THF hydrate

3. 実験結果及び考察

図2に含水率0.1, 0.15および0.2のTHFハイドレートにおける伝熱実験の結果を示す。図は、縦軸 q_w は熱流束、横軸 ΔT_w は白金細線と試料との温度差を示している。攪拌回転数は200 rpm、エマルジョンの温度は274 Kである。含水率0.1と0.15ではほぼ同様の伝熱特性を示した。含水率0.2では他に比べ、熱流束が著しく減少している。これはTHFハイドレートエマルジョンにおいて含水率が高いほど水粒が凝縮結合しやすく、粘性が高くなったことに起因したものと考えられる。図3は同条件における熱伝達率 h_w の変化であり、 ΔT_w を高温度差領域まで示したものである。 $C_w=0.2$ において $\Delta T_w=30$ K付近より h_w は増加しており、 $\Delta T_w=50$ K付近において遷移が観察された。THFの沸点付近であり、THF成分の沸騰による蒸気膜生成の可能性が考えられ、更なる検討が必要である。図4は含水率0.1のTHFハイドレート、ジメチルシリコンオイルおよびエチレングリコールにおける伝熱実験の結果である。エチレングリコールは含水率0.6である。THFハイドレートは熱伝達率においてシリコンオイル、エチレングリコールの中間程度の値を示した。ただしその上昇率は他に比べ高いものであった。

図5に実験で使用したTHFハイドレートエマルジ

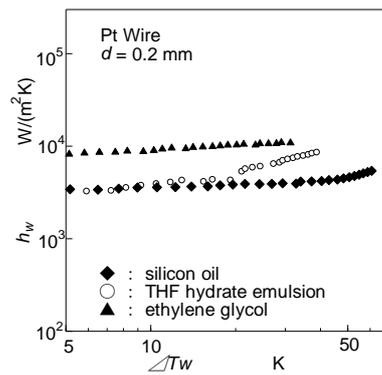


Fig.4 Heat transfer coefficient in W/O Emulsions with THF Hydrate

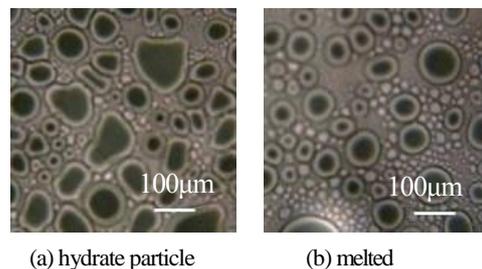


Fig.5 Microphotograph of W/O emulsion with THF hydrate

ンおよびその融解時の顕微鏡写真を示す。(a)は274 Kにおけるものであり、エマルジョンには氷状結晶が確認できる。その粒子径は約10~100 μ mの小粒子である。(b)は温度を約280 Kとした場合であり、それらが融解することによりエマルジョン分散相となることがわかる。

4. 結言

油中水滴型エマルジョンハイドレートの伝熱特性について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 含水率0.2のTHFハイドレートエマルジョンの場合において、熱伝達率は高温度差領域で上昇する。その後遷移現象の発生を確認した。
- (2) 含水率0.1のTHFハイドレートエマルジョンはジメチルシリコンオイルおよびエチレングリコールの中間程度の熱伝達率である。

5. 参考文献

1. Wang, G. Fan, S. Liang, D., Yang, X., *Int. J. Refrigeration*, Vol.31(2008), pp.371-378.
2. Fidel-Dufour, A., Gruy, F., Herri, J.M., *Chemical Engineering Science*, Vol.61 (2006), pp. 505 - 515.
3. Tsuji, T., Hiaki, T., Otake, K., Akiya, T., *Proceedings of the 2003 Annual Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers*, No.03-1, pp.371-372