

学位請求論文

バイオマススラリーの高温高圧下における流動、伝熱特性の新規決定法

**New procedures for determination of the
rheological and heat-transfer characteristics
of biomass slurry under high pressure and
high temperature**

2012年3月

野口 琢史
Takashi Noguchi

バイオマススラリーの高温高圧下における流動、伝熱特性の新規決定法

New procedures for determination of the rheological and heat-transfer characteristics of biomass slurry under high pressure and high temperature

目次

第0章 序論

第1章 緒言

- 1.1 研究の背景
- 1.2 高温高圧流体
 - 1.2.1 超臨界流体の定義
- 1.3 高温高圧流体の特徴
- 1.4 高温高圧流体を用いた技術
 - 1.4.1 超臨界水ガス化法
 - 1.4.2 触媒懸濁バイオマススラリー
- 1.5 超臨界流体の実用事例
- 1.6 高温高圧装置の設計
- 1.7 まとめ

第2章 既往の研究

- 2.1 緒言
- 2.2 大気圧下での流動特性の決定法
 - 2.2.1 細管粘度計
 - 2.2.2 落球粘度計

- 2.2.3 回転粘度計
- 2.3 大気圧下での伝熱測定方法
 - 2.3.1 保護熱板法 (Guarded Hot Plate method, GHP 法)
 - 2.3.2 熱流計法
 - 2.3.3 円筒法
- 2.4 高温高圧環境下における測定方法
- 2.5 高温高圧ガス化
- 2.6 水熱前処理
- 2.7 超臨界水ガス化実証プロセス

第3章 研究の目的

- 3.1 緒言
- 3.2 本研究の目的

第4章 触媒懸濁バイオマススラリーの流動特性の検討

- 4.1 緒言
- 4.2 実験装置および方法
 - 4.2.1 鶏糞の選定
 - 4.2.2 原料について
 - 4.2.3 鶏糞の成分
 - 4.2.4 季節による鶏糞成分のばらつき
 - 4.2.5 鶏糞の組成と反応性生物
 - 4.2.6 鶏糞の粉碎
 - 4.2.7 活性炭
 - 4.2.8 沈殿の確認
 - 4.2.9 粘度測定
 - 4.2.10 非ニュートン流体
- 4.3 結果と考察
 - 4.3.1 成分沈降の有無の確認
 - 4.3.2 鶏糞粉碎物の流動性

- 4.3.3 活性炭濃度の影響
- 4.3.4 相関式
- 4.3.5 アインシュタインの粘度式の検討
- 4.4 結言

第5章 高温高圧環境下における触媒懸濁スラリーの流動特性

- 5.1 緒言
- 5.2 実験
 - 5.2.1 実験装置
 - 5.2.2 粘性係数パラメータの決定
- 5.3 結果と考察
 - 5.3.1 温度が流動特性に及ぼす影響
 - 5.3.2 単位長さ当たり圧力損失に及ぼす流量の影響
 - 5.3.3 べき乗則パラメータの決定
- 5.4 結言

第6章 高温高圧環境下における触媒懸濁スラリーの伝熱特性

- 6.1 緒言
- 6.2 実験
 - 6.2.1 実験装置
 - 6.2.2 測定誤差の評価
 - 6.2.3 スラリーへの伝熱量の決定方法
- 6.3 結果と考察
 - 6.3.1 実験誤差
 - 6.3.2 スラリーの熱伝達率
 - 6.3.3 みかけ粘性率
 - 6.3.4 プラントル数の検討
 - 6.3.5 パリティプロット
- 6.4 結言

第 7 章 結論

7.1 研究により得られた知見

7.2 総合的な考察

7.3 今後の展望について

参考文献

主要記号

謝辞

第 0 章

序論

本論文は学術的な観点から重要かつ新規の知見をまとめたものであるが、社会的な高温高压の装置を製造するメーカーの観点でも有効な実用的な成果をともなっている。

本章「序論」では、本論文の全体の構成と内容についてを簡潔にまとめており、本論文は第 0 章の「序論」から第 7 章の「まとめ」までの全 8 章の校正となっている。

第 1 章「緒言」では、研究の背景と研究の中心となる分野である高温高压についての説明、現在この分野の発展の障害となっていて、本研究によって解決すべき問題の重要性について説明を行っている。

第 2 章「既往の研究」では、一般的に用いられている流動や伝熱特性の求め方から研究開発が進められている高温高压の環境下においての特性の決定方法について調べ、本研究の新規制を議論している。

第 3 章「研究の目的」では、高温高压下の流動特性や伝熱特性を決定する方法を開発することを目標として定めている

第 4 章「触媒を懸濁させたスラリー流体の流動特性」では、常温常圧下においてのバイオマススラリーと超臨界ガス化で反応効率を上げるために添加している活性炭触媒が流動特性に及ぼす影響についてを測定している。本章の研究の結果、常温常圧下においてのバイオマススラリーの挙動としてチキソトロピーの性質を示すことや触媒の濃度が増すことで流動特性に影響を与えることが確認し、その結果から粘度を求める相関式を策定することに成功した。さらに特定条件であればアインシュタインの粘度式をバイオマススラリーに用いても比較的少ない誤差で使用できることを確認した。

第 5 章「高温高压環境下における触媒懸濁スラリーが示す流動特性」では、高温高压の環境下においてのバイオマススラリーの流動特性の決定を行った。高温高压環境下では第 4 章の様に直接測定が出来ないので、一定長さの直管を用いて

其処に発生する圧力損失より値の測定を行った。本研究の特徴は広く工業的に用いられているべき乗則を推算の過程に用いたことで、工業的に用いられている様々な流体の流動特性を本研究と同様の方法で用いることが出来ることにある。

第6章「高温高圧環境下における触媒懸濁スラリーの伝熱特性」では、高温高圧の環境下におけるバイオマススラリーの伝熱特性の決定を行った。伝熱特性はその時の環境や条件により値が変わるため、センサーなどの機器で直接測定することは困難である。そこで、本研究では二重管の内部にバイオマススラリーを外部に水を流しその温度変化から伝熱特性を求めることに成功し、相関式を得ることができた。

第7章「結論」では、すべての章で取り組み考察した結果をまとめて結論としている。また、今後の展開としてこれらの研究結果を生かした装置の可能性を提示した。

第 1 章

緒言

1.1 研究の背景

高圧・高温を取り扱う技術や製品は身の回りには少ないというのが一般的な認識であるが、実際には圧力や温度を扱った道具やそれらに由来する物質は身の回りに多く、現代の文明や利器はその恩恵を多大に受けている。一般的に圧力を扱う多くの機器は物理的な力として差圧を用いているが、地球内部や太陽などの環境で見られる様に、重力の違いにより圧力や温度は環境条件と見なすことができ、圧力と温度に幅を加えることで多くの反応に変化を与えることが出来る。これらの条件・環境の中でも有名なものが超臨界という状態で、流体を液体と気体のそれぞれの特徴を織り交ぜた様な状態にすることが出来、液体のように様々な物質を溶解し、気体のように隅々まで行き渡るといった常圧下では起こりえない反応を示す。これらの技術を用いることで近年大きな関心が寄せられているバイオマスの中でも特に処理の難しい含水性バイオマスの分解処理やガス化を行うことができ、さらに物質内の一部の成分のみを抽出・分離するという様な、多くの有用な使い方が提案され研究されている。しかしながら高圧・高温の環境は条件が激しく、内部の観測のような直接的な観測が容易にはできない。また、内部の高圧と大気圧との間に大きな差圧が発生するため、全ての機器が物理的に十分な強度を有する必要がある、このために取り付けられる測定機器なども限られてしまう。この様な環境下での測定は困難であるが、有用な技術が多くあり、深海や地球内部の環境に近いなど重要な結果や技術に繋がる可能性が高い研究分野であることがわかる。

1.2 高温高圧流体

圧力とは一般的に単位面積あたりにかかる力の値とされ MPa（メガパスカル）で表される。圧力の中でも大気圧である 1 気圧（0.1 MPa）より高い圧力は高圧と呼ばれ、高圧を扱う機器は圧力機器と呼ばれる。また日本国内の

法律においては高圧ガス保安法によりその多くが管理され、その記載は「常用の温度において圧力（ゲージ圧力をいう。以下同じ。）が一メガパスカル以上となる圧縮ガスであつて現にその圧力が一メガパスカル以上であるもの又は温度三十五度において圧力が一メガパスカル以上となる圧縮ガス（圧縮アセチレンガスを除く。）⁽¹⁾」とある様に法律的には 1 MPa 以上の気体を指して高圧のガスと呼ばれる。その他、一部の液化ガスにおいては 0.2 MPa においてもその範囲となっており、細かくは水や使われる場所、装置などにより法律の適用は異なるが、本論文ではそれら詳細については割愛する。また、温度と圧力を扱う条件の場合、高圧ガス保安法とボイラー及び圧力容器安全規則が対象となるが本論文における研究の範囲では高圧ガス保安法の範囲となるということのみに言及させて頂き、それ以外の法律についても割愛させて頂く。

圧力を高めた場合は高圧であり、上述の通りであるが、低下させた場合は低圧となり、0.1 MPa 以下は一般的に真空と呼ばれ、0.1 MPa 以下の圧力を取り扱う機器を真空機器と呼ぶ。圧力とは単位面積あたりにかかる力の値であるが、別の見方から考えると、同条件、同状態における流体の分子の密集具合を数値化したものであることがわかる。圧力の値が高いほど分子の密度が高く、多くの分子が耐圧部である壁面にぶつかる力が強くなり、圧力の値が低いほど分子の密度が希薄となり、力が弱くなる。また、理論的には分子がまったく無い状態を絶対真空と呼び、決められた空間中に分子が無く、密度が限りなく低い状態を示すが、現在の人間の科学力では実現が難しい状態で、理想条件ともされる。真空の場合、単位面積あたりの力が弱くなるだけであるが、現実的には吸い込みなど引き寄せる力として事象が起こる。これは地球上に大気圧（0.1 MPa）が存在して、大気圧と真空状態の圧力に差が発生するという結果から力が逆向きの吸い込み方向に向かうようになる現象であり、この現象は差圧と言うことばで説明される。この差圧は真空であれば最大でも大気圧分の 0.1 MPa であるが、高圧の場合、設定圧力 [MPa] - 0.1 [MPa]（大気圧） = 実際の圧力 [MPa] という式が成り立ち、圧力を高めた量だけ単純に差圧が大きくなり、この大気圧との差である圧力が大きいために殆どの高圧の機器の外殻となる耐圧部には十分な耐圧性能（引っ張

り強度)を保有する金属材料が用いられる。ただし、金属材料は表 1.1 に示すように温度の上昇に伴い許容引張り応力が低下することが知られており⁽²⁾、その値により耐えうることのできる圧力の値が決定するので、高温・高圧の条件となる圧力容器の設計を行う場合は設計温度における許容引張り応力の値や温度や圧力の条件による影響を受け難い構造にすることを意識する必要がある⁽³⁾。また、高温・高圧の条件では上記における様な物理的な設計のみでなく、化学的な腐食などの問題も発生することが多く、超臨界水の様な高温高圧の環境下においては一般的に腐食性流体とされる物を用いなくとも金属の腐食や SCC が発生することもあり⁽⁴⁾、その設計には細心の注意と十分なノウハウを必要とする。しかしながら、高温高圧の環境下では内部の観測が容易ではなく、非破壊の検査も困難であることが多いため、これら問題発生時の原因究明も容易ではなく、未だ知見やノウハウは十分であるとはいえない。また、装置の計画の際にそれら問題を加味して必要十分な性能を持たせることで対応すれば良いが、耐食部材であるステンレスや Ni 系素材は鉄などの素材に比べたいへん高額であり、装置製造時のコストを考えると現実的ではない。特に熱交換器のように、装置の性能が内部流体に大きく依存する装置においては性能の余剰分を考える割合が多く未知な原料に対してはどうしても無駄が発生してしまう。この様に高温高圧機器の実用化には製造や設計に係わる幾つかの問題があり、それらの解決のため、物性の測定が十分でないバイオマススラリーなどの物性を高温高圧下での物性を測定する方法を策定する必要がある。

1.2.1 超臨界流体の定義

超臨界流体 (Supercritical fluid) とは、流体の温度と圧力が臨界点 (Critical point) と定められる値以上となった流体の相を指し、固体 (solid)、液体 (liquid)、気体 (gas) とは別の相 (phase) とされる。超臨界状態の流体は一般的には気体の拡散性と液体の溶解性を併せ持つ流体とされ、表 1.2 に示す様に超臨界流体は液体から気体に近い領域まで、圧力や温度の変化に伴い密度や粘度などの各物性値が連続的に変化する流体であり、超臨界状態となった流体は気体と液体を分かち境界面 (液面) を確認することが出来ない。

表 1.2 超臨界流体の輸送物性と密度

	気体	超臨界流体	液体
密度 [kg/m ³]	1	100~1,000	1,000
粘度 [mPa·s]	0.01	0.1	1
拡散係数 [m ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷ ~10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰
熱伝導率 [mW/mK]	5~30	20~150 臨界点近傍~700	50~200 極性物質~700

臨界点は物質により異なる値となっており、流体の種類によりその特徴も異なる。超臨界の特徴を活かし、様々な所で超臨界の活用が勧められているが、表 1.3 に記載されているすべての物質が用いられているわけではなく、実際に使用されているのは比較的低価格であり、安全性の高い二酸化炭素や水、他にはエタノールなどの揮発性流体の一部となっている。

表 1.3 臨界値等物性値表

分子式	分子量	T _c [K]	P _c [MPa]	沸点 [K]	融点 [K]
CO ₂	44.01	304.25	7.4	194.7	216.6
H ₂ O	18.01	647.3	22.12	373.15	273.15
He	4.00	5.2	0.2275	4.2	
Ar	39.95	150.7	4.865	87.2	83.8
H ₂	2.00	33.2	1.32	20.4	14.0
Cl ₂	70.90	417.1	7.70	238.8	172.2
N ₂	28.00	126.1	3.40	77.4	63.2
O ₂	32.00	154.4	5.04	90.0	54.3
CO	28.00	132.9	3.49	81.7	68.2
NH ₃	17.00	405.6	11.28	239.8	195.5
H ₂ S	34.10	373.2	8.94	211.4	187.6
HF	20.01	461.0	6.48	292.7	189.8
HCl	36.49	324.6	8.32	188.2	159.0

その他、超臨界の特徴として、密度の連続的な変化が挙げられる。水を例に取った場合、通常の大気圧環境下において水は温度を上げていくと気液平衡線（Vapor liquid equilibrium line）を境に水から気体になり密度に劇的な変化が生ずる。しかし、温度、圧力が高い臨界点付近の条件ではそれぞれの値の変化に伴い密度が連続的に変化することが知られている。特に臨界点付近では少しの調整により密度の大きな変化が得られるということで、臨界点近傍の亜臨界や超臨界に注目が集まっている理由のひとつとなっている。また、この超臨界に近い状態は地球上の自然界には深海 2,000～3,000 m 付近の熱水噴出孔付近（火山口）にしか存在しないと言われ、深海の比較的安定的な環境であったことも有り地球上における生命誕生説の起源の 1 つとして提唱されている。その他にも、圧力・温度の変化に伴い、粘度、拡散係数、熱伝導度が液体と気体の間で連続的に変化するので原子力発電所の熱交換器への利用など幅広い用途が考えられ、研究されている⁽⁵⁾。

1.3 高温高压流体の特徴

高温・高压流体の中でも特にその特徴を良く表しているのが超臨界流体と呼ばれる状態である。その超臨界流体の中で最も研究され、用いられているのは超臨界二酸化炭素とよばれるもので超臨界二酸化炭素の臨界点は圧力が 7.38 MPa、臨界温度が 31.1 °C と条件が低く、その特徴としては超臨界流

体の拡散性と成分を溶かしだす溶解性を持ち、圧力や温度など諸条件の調整により密度－溶解性、粘度－拡散性等の物性値の制御－変化を可能とする。また、密度は液体に近く、粘度は気体に近いため、微細構造物の内部にも浸透でき、特定の成分の抽出や特定成分を含侵させる媒体として用いることもできる。さらに超臨界の特徴上、気体と液体の境界面がないので、毛細管力－界面張力が生じることが無いのでシリコンウェハーなどの微細構造を持つ物質の洗浄・乾燥などに用いられている。その他、圧力の調整により容易にガス化するので、効率のよい分離が可能で通常用いられる溶媒に比べて安全性や処理コストの面でのメリットが大きく、循環して使用することでランニングコストの低減が可能となり、化学的にも不活性なので総じて取扱が容易で安全性も高く、食品等への利用も容易に検討できる。これらの技術を応用して、コーヒー豆からカフェインを除去に使われたり、香り・薬効成分のみを抽出工程で用いられることがあり、特殊なものではクリーニング技術として用いられたりしている。

その他に良く用いられるのが水を超臨界状態にした超臨界水で、その臨界点は圧力が 22.1 MPa、臨界温度が 394 °C と非常に高温・高圧の条件であり、化学反応性－酸化性能が良く、その特徴として高密度、高温の反応場となり、化学反応が速やかに激しく進行することで、有機物などを短時間に分解することができ、PCB⁽⁶⁾ やダイオダイキシン⁽⁷⁾ などの毒性が強く難分解物質と呼ばれる物質でも分解することができる。しかしながら、この激しい酸化性能により使用される金属材料の腐食が激しく、一般的に圧力容器に使われているステンレス材料の場合、条件により容易に腐食や割れが発生し使用不可能となる他、部品によっては短期・定期的な交換が必要になるものもある。仮にハステロイやインコネルなどの高耐食性を謳っている Ni 系素材の場合でも金属の腐食を完全に防ぐことには成功しておらず、犠牲材料の利用など腐食と反応物に適した対策が必要になる。また、金やタンタルなどの通常の方法では腐食しないといわれる素材も超臨界水中に含まれる処理物と超臨界水との影響により腐食されてしまうことがわかっている⁽⁸⁾。

この超臨界に代表される特徴に示される様に、高温高圧の流体は溶解や分解力が強い傾向にあり、熱も加わるため化学反応も速やかに進行する。その

激しい酸化力のため、幅広い有効性が認められているにも関わらず、実用化の例は超臨界では少なく、比較的圧力や温度を抑えた高圧蒸気、高温熱水、亜臨界水などが実用可能性の高い用途として研究開発が続けられている。また、低圧の反応プロセスの多くは高分子ポリマーの合成や化学反応プラントなどで多く用いられている。

1.4 高温高圧流体を用いた技術

高温高圧を用いた技術の利用は多岐の分野にわたり、高分子製造加工における重合反応を密閉された容器の中で特定ガスにより反応させる方法から、高圧力環境下で重合時にガスと良く反応するよう環境を整えた反応方法などがある。また、環境分野においては下水汚泥の処理やバイオマス系残渣の処理、PCBやダイオキシンなどの難燃性物質の分解処理などもあり、リサイクルの分野では分解、分離、剥離などに超臨界水が用いられ、洗浄、分析、抽出に二酸化炭素を用いた超臨界流体が使われている。その他、医薬品で必要なナノサイズの微粒子を作るのに使われたり、半導体の数十ナノメートル幅の隙間を洗浄するために使われたりとその前途を有望視されており、高温高圧や超臨界技術は新規開発、次世代型高機能プロセス技術として本格的な実用への期待が高まっている。しかしながら、実際には超臨界技術は前述の通り、その最大の特徴であり利点でもある酸化性能が欠点になってしまい現時点での実用化はごく一部のみに限られている。しかし、超臨界流体の実用化が進んでいないからと言ってすべての高温・高圧技術が実用化されていないわけではなく、幾つかの技術は実用化されているので、その幾つかを紹介する。

高温高圧の流体を表す場合、図 1.1 のような Pressure-Temperature の水の状態図が用いられることが多く、PT 線図には三重点、融解曲線、蒸気圧曲線、臨界点などが記載されている。主に実用化に至っているのは、過熱蒸気、加圧熱水（熱水抽出）、高圧水などである。その他、亜臨界などもあるが、亜臨界の定義はあいまいであり、実用化についても確かな情報が少ないので割愛させて頂く。

加圧熱水（熱水抽出）は密閉された容器内で水を熱して蒸気圧分の圧力環境を利用する方法が一般的で、最も身近でわかりやすい物では密閉機能の付いた炊飯器や圧力鍋などがあり、加熱することで発生する圧力により加圧している。また、コーヒーのエスプレッソやバリスタなどでも同様の技術が用いられている。その効果としてはコーヒーなどではエキスが効率よく抽出され、鍋や炊飯器では素材に良く火が通り、やわらかくふっくらとした仕上がりとなる。

滅菌処理は医療や理化学、生物学の分野でよく用いられるオートクレーブを用いたものが有名である。オートクレーブは英語で autoclave と記しその訳は圧力釜とされている。その名の通り、圧力を保持する釜状の容器で安全弁、圧力計、排水バルブ、ヒーターなどで構成される。容器内に水を入れてその水を熱することで発生する蒸気を蒸気圧まで上げることで通常では難しい 100 °C 以上の蒸気を用いて様々な物を湿熱殺菌する。これらオートクレーブは縦置き、横置きの種類があるが、その効果は同様であり、一部の工業用の大型の物を除いて、研究室などに設置されるのが一般的である。通常は 121 °C 付近の範囲で用いられることが多いが、一部機器では 180 °C 近くの温度を用いることができるものも販売されている。

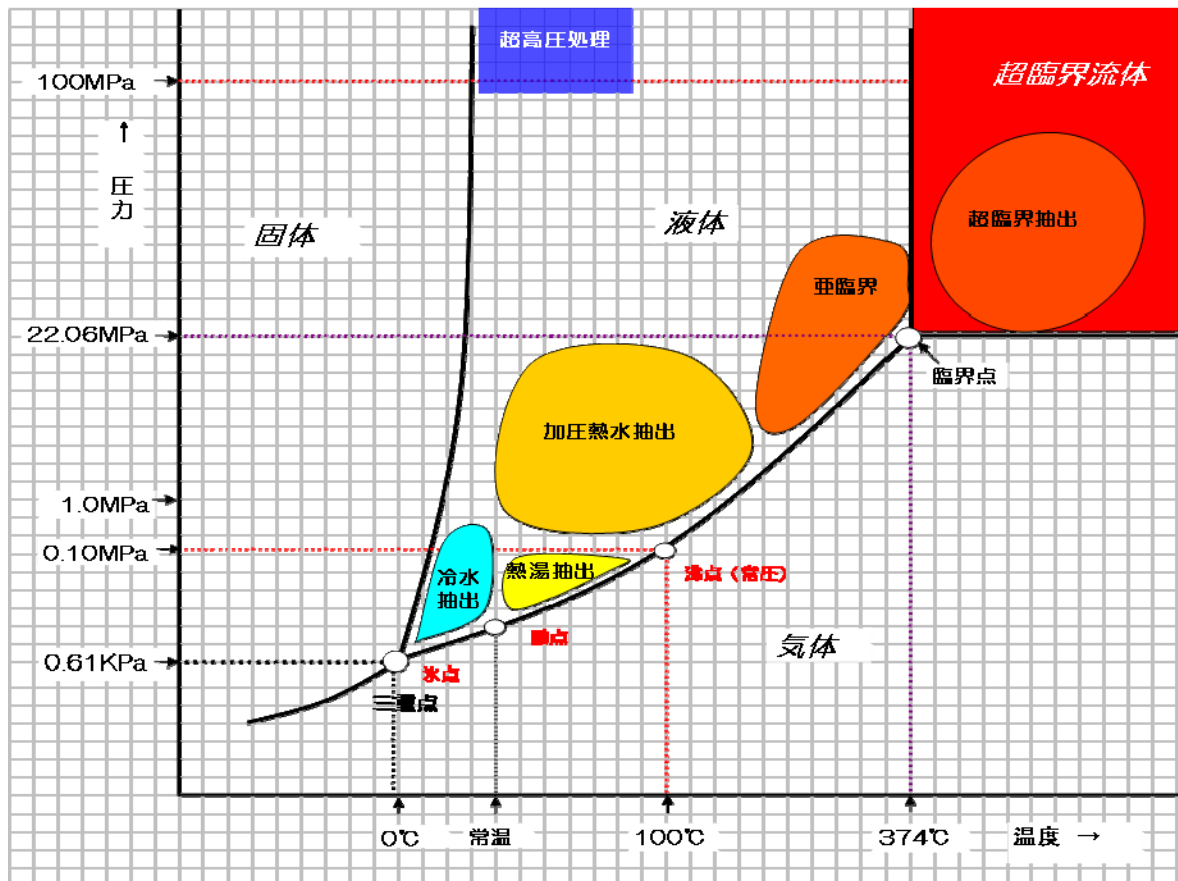


図 1.1 水の状態図 (Pressure-Temperature)

過熱蒸気とは飽和蒸気と異なり、飽和圧力に達した蒸気に継続的にエネルギーを与えて飽和蒸気以上の大きなエネルギーを持ち、沸点以上に熱せられた状態の蒸気のことです。その特徴としては、蒸気中に含まれる酸素の量が少ないこと。飽和蒸気より強力に熱を出来ること。水分を保持しながら熱を加えることができることなどがあげられます。現在では主に業務用の食品加工装置として市場に出回っていることで知られているが、さらに家庭用としてヘルシオという商品名でも出回っている。ヘルシオにおける過熱蒸気の条件は大気圧下(0.1 MPa)で約 340 °Cの過熱水蒸気を用いているとカタログに記載されている。

1.4.1 超臨界水ガス化法

超臨界水の中でバイオマスなどの原料を処理してガスを得るプロセスを超臨界水ガス化法と呼んでいる。超臨界水ガス化法は水の中で対象物を燃焼させることができるため、特に含水系の原材料のガス化処理に適していると言われ⁽⁹⁾、それらを迅速に効率よくエネルギー利用するための技術として期待されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。超臨界水ガス化法において基礎段階での研究開発では反応部に活性炭を充填層触媒として仕込んでいた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ために反応の過程で触媒による閉塞が発生していたのに対し、筆者らは原材料のバイオマスなどに触媒を懸濁させて連続的に供給することでそれらの問題を解決する方法を提案し、研究を進めている。

超臨界水ガス化の研究開発は、これまでもいくつかの大学や研究機関で行われており、その研究は主として超臨界水中におけるガス化のメカニズムなど基礎的な検討を中心に行われている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。主に超臨界水ガス化は、500℃以上の高温雰囲気下において全く触媒を使わない無触媒の反応、もしくは活性炭などの非金属や酸素を含んだ酸化触媒を利用したガス化と、さらに500℃以下の比較的低温の条件でルテニウムなどの金属系触媒を利用したガス化とに大雑把に分けることができる。

超臨界水ガス化において触媒を利用しない反応では、利点として高価な触媒を使用しなくても良い点があげられるが、欠点として高いガス化率の維持が難しく、反応条件が触媒を用いた場合に比べて高温高圧とすることで反応性を高めることができるが、処理物が高濃度では良い結果とならず、低濃度出なければ効率的に反応が進まないなど、現時点においては欠点を補うだけの利点無く、将来においても利用は極一部の条件に限られると考えられる。これらの内容については過去の研究条件で600℃、34.5 MPaの反応条件で濃度を3.0 wt%以下としたところで完全ガス化の報告がなされた論文にまとめられている⁽¹⁷⁾。その他、ガス化率の低下に伴い、ガス化していない有機物がCharやTarとして発生することも同時に報告されている。結果的に超臨界水ガス化の研究の多くは触媒を用いた研究となっており、連続流通タイプのガス化装置では反応時のガス化率を向上と閉塞の最大の原因であるChar

や Tar の生成抑制を兼ねた対策として触媒を用いた反応性の研究⁽¹⁸⁾や Char 自体の生成メカニズムの研究⁽¹⁹⁾が数多く行われている。

1.4.2 触媒懸濁バイオマススラリー

既往の研究の中では、超臨界水ガス化反応には適切な触媒の重要性⁽²⁰⁾が示されているが、触媒充填層や流動層などを用いた反応器では、これらの触媒が配管の詰まりの原因になってしまうことが問題とされていた。そこで、本研究では触媒を微粉末化し、反応物に懸濁させることによって触媒懸濁バイオマススラリーを作り、それを反応装置に供給することによって装置閉塞の問題を解決する方法を実施している。

高温高压ガス化で食品残渣などの含水系廃棄物の処理を行った場合、多くの利点が見られることが知られている。例えば、現在多くの研究が行われ、一部実用化が実現している含水系廃棄物の処理方法としてはメタン醗酵が上げられるが、メタン醗酵は生物化学的な変換過程を経るので反応が遅く、完全に進行させることが難しく反応後の廃棄物や残渣の処理が必要になる。これは微生物などの生物を用いているためで、それらの働きは熱を用いた化学反応に比べ反応が遅く選択的であるという特徴があり、これらの特徴は比較的緩やかな条件で、特定成分のみを選択的に分解させるためには適しているが、迅速且つ完全な処理には必ずしも適しているとは言えない。前述している食品残渣の様に高含水率な果物のゴミなど多種多様な物が含まれ、一定量以上連続的に迅速な処理が必要とされる場合は、これまで直接燃焼を行い処理物の含有水分を全て蒸発させたくて焼却処理を行ってきた。この方法では蒸発潜熱分のエネルギーが無駄となるうえエネルギーの回収が難しい。この様な高含水率の処理物を高温ガス化技術によって水の中で燃焼しエネルギーを回収する方法はこれまであまり行われておらず、既往の技術に対して提案・検討されているのが高温高压条件での燃焼処理である超臨界水ガス化技術である。この技術は水の臨界点（22.1 MPa、374 °C）以上の高温高压となった水の中で有機物を加熱分解し、有機物由来のガスを得る技術である。図 1.2 に水のエンタルピー変化のグラフで示されるとおり、大気圧下（0.1 MPa=1 atm）では 100 °C で蒸発によりエンタルピーの大きな変化が起きるの

に対し、20～30 MPa の高圧環境中の水では高温領域までエンタルピーがなだらかに増加していることが示されている。このことから通常の大気圧における熱の回収は効率が悪く、高温高圧の条件下における熱交換は比較的高効率に実行できることがわかる。また、超臨界水ガス化では化学反応を熱エネルギーにより促進しているため、反応が迅速且つ高効率に行われ、我々の研究では触媒を用いることで 25MPa、600℃ の条件下では数分の反応時間で様々なバイオマスを分解できることを確認した。また、これらの反応は全て超臨界水中で行われるため、含水率の高いバイオマスであるほど、従来問題になっていた蒸発潜熱による熱エネルギーの損失が無くなり経済的にも効率的にも利点の多い処理方法となっている。この方法により獲られるガスは水素や窒素、二酸化炭素、メタンなどを主成分とした中カロリーの可燃性ガスであり、連続的に供給される供給液と熱交換をすることで気相と液相に分離し、タールなどの不純物を含まない質の高いエネルギー原料として回収できることがわかっている。

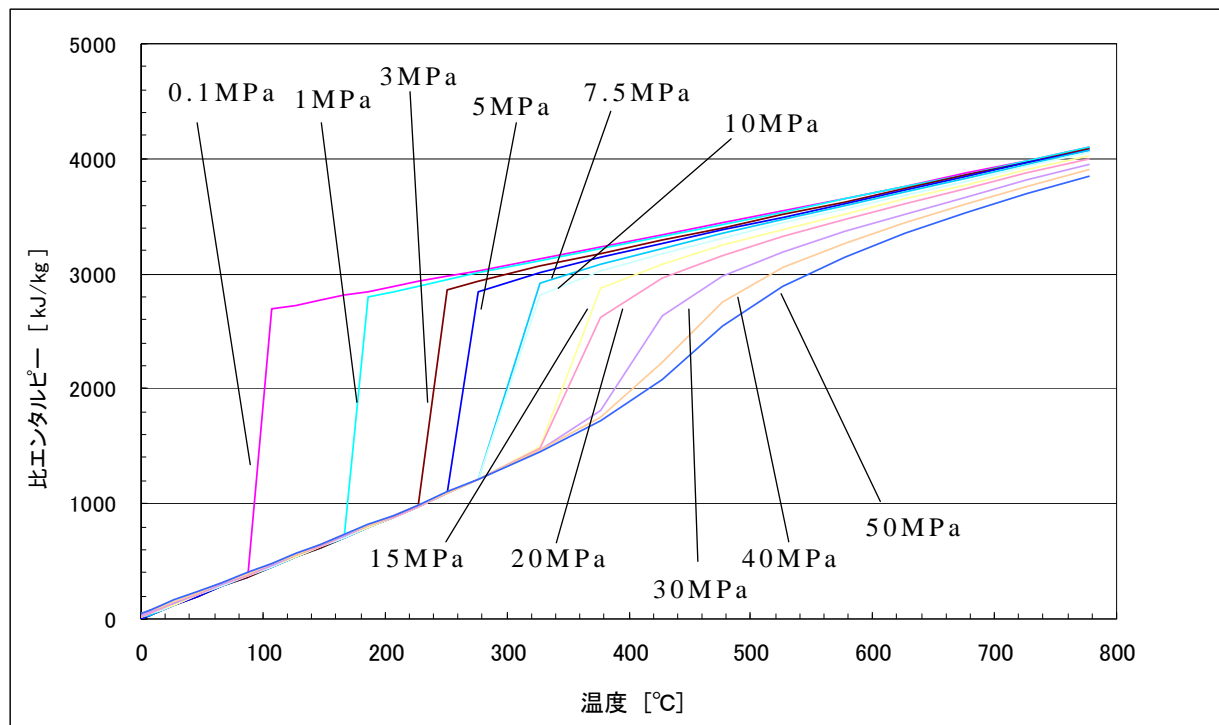


図 1.2 水のエンタルピーのグラフ

1.5 超臨界流体の実用事例

高温高圧装置の実用化事例として中国電力で超臨界水ガス化プロセスの実証実験を行っている。それによると 1 wet-t/d（現在は 4 t）規模のパイロット装置により試験を行い高いガス化率を実現できることが確認され⁽²⁰⁾、24 時間以上の連続 1 日以上でのガス化を安定的に行うことが可能であることを確認⁽²¹⁾、高温部に細鋼管を用いることで、運用上最大の問題点となっている配管の閉塞問題のメカニズムについても解析が進められている⁽²²⁾。

1.6 高温高圧装置の設計

高温高圧の装置の設計を行う手順及び問題点について本章にまとめる。主な手順としては、A:基本となる装置のフローを決める。B:装置の設計並びに機器の選定を行う（必要流量や伝熱面積、必要トルク値、電力値等）。C:機器の設計を行う（強度計算や官庁検査用書類含む）。

装置のフローは P&ID (Piping and instrumentation diagram) や PFD (Process flow Diagram) と呼ばれるもので図 1.3 に示すような図面である。P&ID は装置の経路 (パイプ) と取り付ける機器 (ID) を示すもので、PFD は必要な流量、熱量、トルクなどを示すものである。東洋高圧において、上記は P&ID と PFD はひとつの PID として図面化されている。尚、PID は設計の基本的な考えを数値に表す物でこの段階で設計者と研究者の考えに相違があると思いつきのものが出来難い。

次に各機器に必要な容量などの計算を行う。容器の容量や圧力、温度などは固定値となるので、計算が必要なのはポンプ流量や配管径、プレヒーター、クーラー等の熱交換を行う機器の伝熱面積、加熱や冷却を行う機器の必要熱量などである。ここで必要になってくるのは被対象物となる流体の物性であるが、基本的には高温高圧環境においての物性値は知られていないことが多い。ゆえに、液体の場合は水を気体の場合は二酸化炭素や窒素を基準として計算を行いその値を補正する。この時の補正值は客先と相談して決めることもあるが、客先によっては対応できないこともあるのでその場合は余裕を持った補正值にしている。このため、試験機の段階ではオーバースペックであり、そのままでの大型化は難しい。また、実際に実験が進んだ場合も流体の

1.7 まとめ

高温高圧の分野では様々な研究や実用化が進められているが、そのほとんどは比較的圧力の低い領域にとどまっており、超臨界水などの高温高圧の分野においての利用は極一部に限られている。その原因として考えられているのは、常圧下と違い高温高圧下においての流体の物性値が明らかになっていないこと、それに伴い大型化が難しく、サイズの違いによる流体の挙動が予測しにくいなどの問題がある。これらの問題に対して工業的に広く用いられることができる流体の物性予測の方法があれば今後大型化や実用化の検討がしやすくなるものと考えられる。

第 2 章

既往の研究

2.1 緒言

流動特性や伝熱特性の決定方法についての一般的な方法や過去に研究されてきた方法などを既往の研究として本章で取りまとめる。特に粘度の測定方法は工業の発展と共に研究されており、当初は自動車に用いられていたエンジンオイルのように温度の変化に伴って粘度が大きく変化する特性を知ったことから始まったとされている。また、粘度以外に伝熱の特性も重要で、エンジンの焼き付きを防止しつつ効率の良い放熱を行うためにオイルの伝熱の特性も同時に知る必要があったことなどの理由もあり、伝熱特性と流動特性は同様に重要でその測定方法は同時期に発展してきた。まず最初に日本の工業規格で定められている極一般的な測定方法とその原理についての解説を行い、それらの手法より発展的に研究されて来た高圧環境化における測定方法の調査結果を記載している。

2.2 大気圧下での流動特性の決定法

流動特性の決定方法は JIS Z 8803 流体の粘度測定方法によると細管粘度計、落球粘度計、回転粘度計及び振動粘度計を用いると記載されている。以下に各測定方法の仕組みについて簡単に説明する。尚、振動粘度計についての理論自体は 1950 年頃に発案されたとされているが、測定原理を実現する技術が他の測定方法と比較して難しく、実用化が遅れたこともあり一般的な測定方法では無かったので割愛することとした。

2.2.1 細管粘度計

細管粘度計は、管の内径が一定で平滑な細管内に層流状態の流体を流し、一定体積の流体が流れるために要する時間を測定して流体の粘度を求めるものである。その特徴を以下にまとめる。

- a) 資料の密度を測定せずに直接動粘度が求められる。
- b) 比較的良い精度で動粘度を測定することができる。
- c) 試料資料が比較的少量でよい⁽²³⁾。

細管を用いた粘度測定計器はウベローデ粘度計が有名であり、以下に JIS より抜粋した図 2.1 を示す。この形状の粘度計は一定量の液体が一定の温度において毛細管内を重力の作用により自然落下するのに要する時間を測定する。また、同じ毛管粘度計でも様々な種類や形状があるが、今回紹介しているウベローデ粘度計は特に高精度で導入量のバラツキや測定温度の影響などが出にくいもので高精度なものとされている。

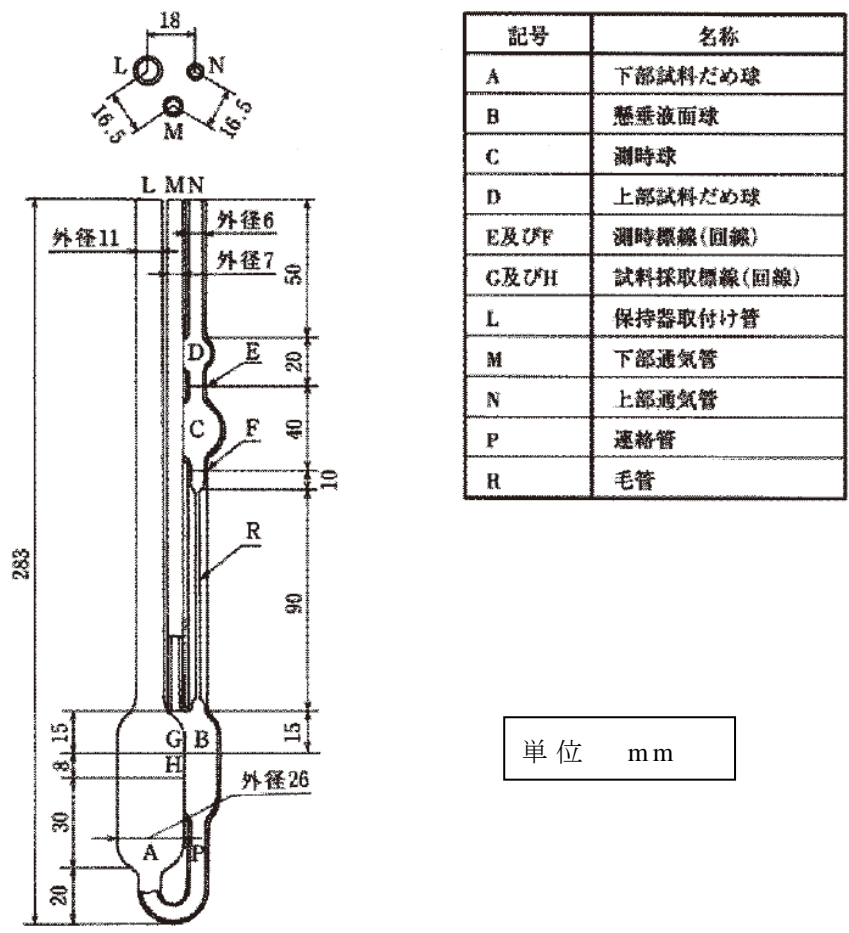


図 2.1 ウベローデ粘度計⁽²⁴⁾

2.2.2 落球粘度計

落球式粘度計とは、管の内径が一定で平滑な管内に流体を満たし、一定サイズの球を落下させて一定距離通過するのに要した時間から粘度を求めることが出来る計測器。その特徴を以下にまとめる。

- a) 粘度の絶対測定が出来る。
- b) 比較的高粘度液の粘度測定に用いることができる。
- c) 不透明液の場合は、球の落下を検出するために特別な方法を必要とする⁽²⁵⁾。

その他、落下の速度が一定であり、ニュートン流体の粘度を測定することに適している。機器の構造と補助装置のイメージを図 2.2 に示す。その構造上、せん断速度を変化させた測定には余り向いておらず、非ニュートン流体の測定時にはせん断速度の決定が必要になる。繰り返しの測定が比較的容易であり、高い再現性を誇る。

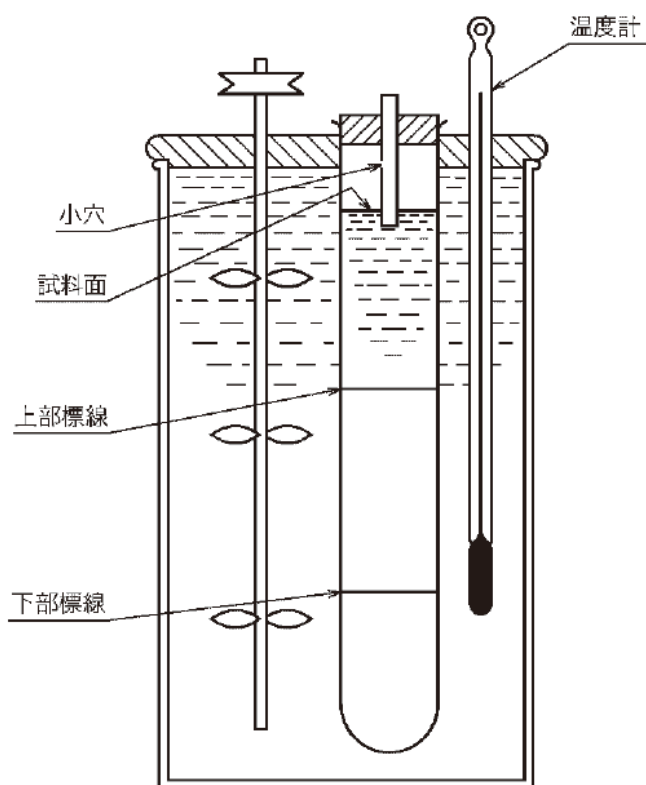


図 2.2 落球式粘度計及び補助装置⁽²⁵⁾

2.2.3 回転粘度計

回転粘度計は現在研究の分野や工業的に最も用いられている粘度測定計のひとつであり、ニュートンや非ニュートン関係なく測定ができ、幅広条件で粘度の測定を行える。その特徴は以下に示すとおりで

- a) 粘度測定のほか、角速度（又はトルク）を変えた一連の測定から、非ニュートン流体の流動曲線を求めることができる。
- b) 比較的理論に近いせん断速度（又はせん断応力）が決められる⁽²⁶⁾。

回転粘度計の基本構造イメージを以下の図 2.3 に示す。実際には粘度や流体の特徴により内筒の形状を変更し幅広い粘度の測定にも対応できる様になっている。回転粘度計で特に重要な機能は連続的に回転数を変更できることで、この機能により連続的にせん断速度を変化させて、非ニュートン流体の効率的な測定を行うことが出来る。このため、回転粘度計は非ニュートン流体の測定に最も適した粘度計となる。

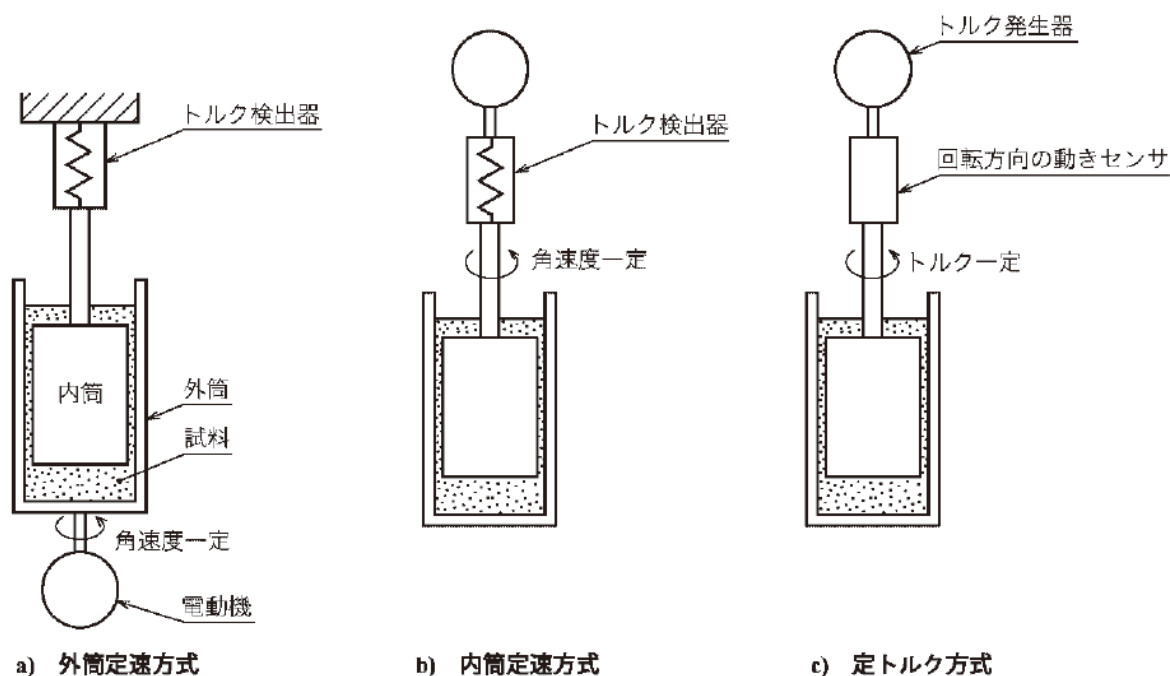


図 2.3 二重円筒型回転粘度計⁽²⁶⁾

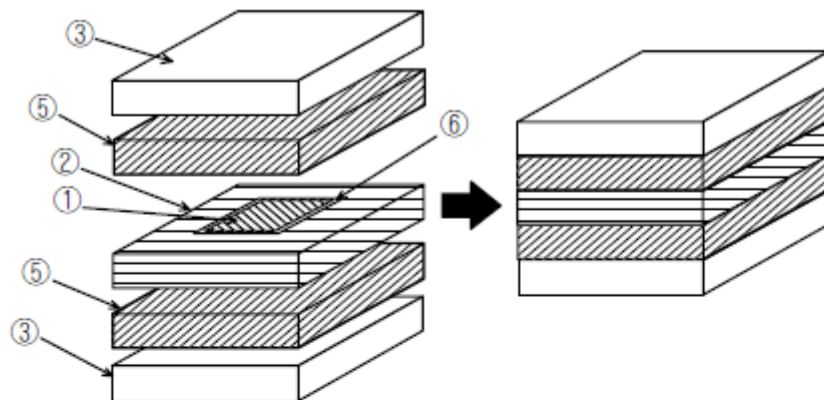
この様に JIS で規定されている流動特性の測定方法は常圧下の測定方法であり、そのままでは高温高圧下では測定できない、実際に後述する回転粘度計を用いた測定でも測定温度の設定を 100℃ に近づけようとするすると水分の蒸発量が増大し、時間経過による粘度の上昇量が多くなり正確な測定が困難となるため、同様の方法を用いた研究の続行を断念して別の方法による測定に切り替えたという経緯もある。

2.3 大気圧下での伝熱測定方法

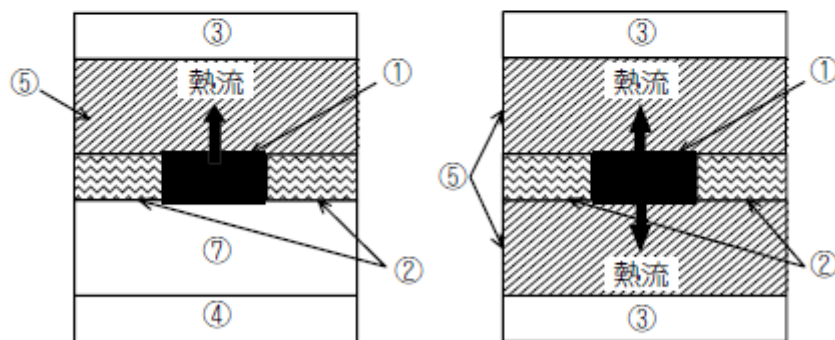
伝熱特性の決定方法として熱伝導率試験の方法が JIS によってまとめられている。JIS でまとめられている方法は主に GHP 法、HFM 法、円筒法となり、その他にもレーザーフラッシュ法や非定常熱線法、ホットディスク法⁽²⁷⁾などが提案されている。本項では常圧下における測定方法として前述の測定方法の原理をまとめる。

2.3.1 保護熱板法 (Guarded Hot Plate method, GHP 法)⁽²⁸⁾

この測定方法は、熱伝導率の測定方法の中では最も一般的な測定方法であり、多くの素材の測定に用いられており、世界的な工業技術の標準化機関である NIST (National Institute of Standards and Technology, NIST) でも採用されている手法のひとつである。まず、試験片は厚みが一定の平板で、厚さ方向に一次元の定常な温度勾配をつけて、その時の熱量と試験片両側の温度差、伝熱面積より熱伝導率を求める方法であり、平板法による絶対測定法又は基準測定法とされている。測定方法のイメージを図 2.4 に示す。



(a) 試験体2枚方式の立体図



(b) 試験体1枚方式

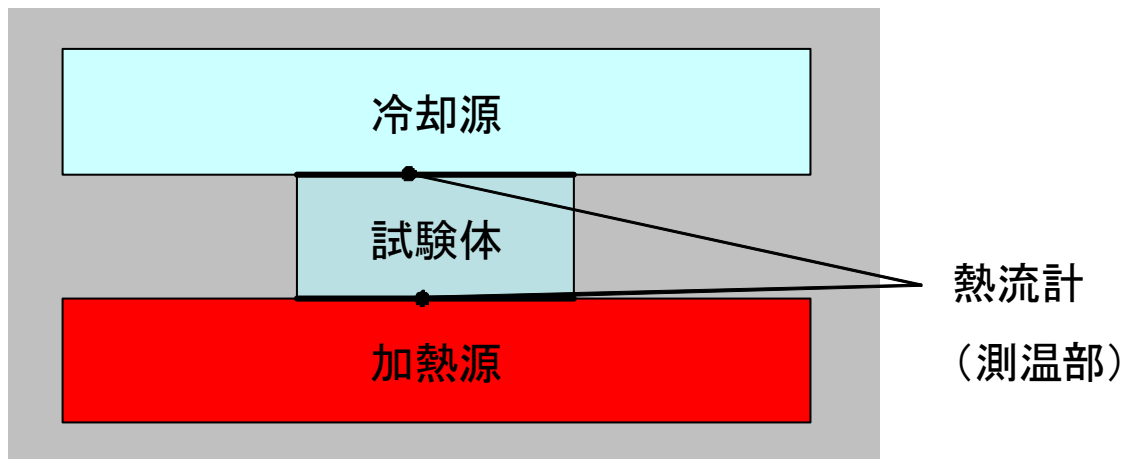
(c) 試験体2枚方式

①主熱板 ②保護熱板 ③低温熱板 ④補償ヒータ ⑤試験体
⑥ギャップ ⑦断熱材

図 2.4 保護熱板法（GHP法）の模式図⁽²⁸⁾

2.3.2 熱流計法（Heat Flow Meter apparatus, HFM法）⁽²⁹⁾

熱流計法とは GHP 法の手法と熱流計を組み合わせた測定方法で、試験体と熱流計を重ね、加熱板と冷却熱板で所定の温度で一定の定常状態とし、加熱源－熱流計－試験体－熱流計－冷却源の組み合わせにより試験体と熱流計の伝熱面積を同一として 1 次元で定密度の熱流が通過するようにしたもので、熱流計を介して試験体の熱抵抗と標準板の熱抵抗を比較する方法である。本測定方法の特徴は規定された各種条件が満たされ、試験体の厚さが明らかであれば試験体の熱伝導率を求めることができることにある。しかし、測定の正確性を高めるためには 1 次元の熱流速密度の形成や試験体の平滑、平行度なども関係しており、必ずしも容易で汎用的なものではない⁽²⁹⁾。以下の図 2.5 に HFM 法の試験イメージを添付する。



2.3.3 円筒法

円筒法は、定常法による熱伝導率の測定方法の一種で、前述している GHP 法や HFM 法と共に JIS に規定されている方法である。この規格は、円筒状に対象試験体を配しその内部に熱源、外部に測定部もしくは外部に熱源、内部に測定部を置くことによって、その試験体の伝熱を測定する方法である。一般的には固体、繊維、粉体などの断熱材の熱伝導率の測定に用いられ、断熱材の実情により即した測定方法となっている⁽³⁰⁾。

2.4 高温高圧環境下における測定方法

高温高圧下における流動と伝熱特性の測定方法はこれまでに多くの大学や研究機関で提案・研究されている。これらの研究は幾つかの傾向により大きく分けると、シミュレーション検討タイプ、バッチタイプ、超臨界水以外のタイプの3つに分類することが出来る。

シミュレーション検討タイプは目標とする圧力と温度で幅広く行われているが、特に水を用いた条件として調べてみたところ、その範囲でも多くの研究や検討が行われていた。その特徴として、シミュレーションでは理論構築を行えば多くの様々な条件や検討が行えることがあり、条件を連続的に変化させてその特徴や傾向を調べ、最終的に過去に行われてきた実験値や実測値と比較して理論についての考察を行うことが多い。しかし、この特徴ゆえに多くの場合で実測値との間に何らかの違いが発生することがあり、その考察に始終することがあるのと、対象となる実験値が純物質もしくは化学的に

合成された物質であることが多く、バイオマスの様にデータが少ない物質が採用されている例がほとんど見られなかった^{(31) (32) (33) (34)}。

次にバッチタイプについて、このタイプではその特性上、幅広い圧力と温度で研究や報告がなされている。しかし、そのほとんどは反応特性や分解特性の研究で、流動や伝熱特性の研究となると数点のみという結果であったが、その特徴として新しい理論や技術に挑戦したものが多く、新しい理論による圧力素子の研究や、溶液に測定粒子を入れてその粒子の動きを光学的に分析し流動特性を求めるといったものであった。バッチタイプの特徴として完全に密閉されているため化学平衡が採りやすく、化学反応の結果や考察の議論が行いやすいことが第一に挙げられ、時点として連続式では対応が難しい構造や取り組みに比較的 low コスト、低スペースで対応できる所がメリットとして採用されているようである^{(34) (35) (36) (37) (38)}。

最後に超臨界水以外のタイプであるが、これらで用いられる実験方法は多くの場合、超臨界 CO₂ やエタノールなどの低条件により成り立っていることが多く、現在検討している高温高压環境化における流動・伝熱特性の検討にそのまま用いることは難しいと判断した^{(39) (40)}。

結果、高温高压環境下での研究や実験は様々なものが数多く行われているがその多くは高温高压の優位点である反応性についてのものが多く、実用化に向けて必要である流動特性や伝熱特性についての研究は少なく、十分でないことが確認された。

2.5 高温高压ガス化

高温高压ガス化に関する研究は、これまでに多くの大学・研究機関によって主にガス化のプロセスに関する基礎的な検討を中心に行われてきた。高温高压ガス化法は大きく分けて高温(500~800℃)、無触媒と低温(350~600℃)触媒反応の2つに分けることができ、触媒を利用しないガス化反応は第1章で記述した様に効率のよいガス化が難しくチャーやタールなどの発生を抑えるためには低濃度での反応や短時間での昇温など、構造が難しく過酷条件での対応が必要になり、将来的な大型化が難しく効率的なガス化にも適して

いない。一方、触媒を用いた反応は比較的低温高濃度でも反応性を示すために効率が良く、高温高圧装置で問題とされていた

2.6 水熱前処理

超臨界処理や高温高圧環境下での処理を連続的に行うためには、一般的にプランジャーなどの装置で供給するため、供給物が固体ではなく、固形分を多く含まない粘度の低い液状であることが望ましい。しかし、実際の処理物ではその様な物質は化学的に合成された極一部のみとなっている。

水熱前処理とは、その様な固形物を熱と圧力により液状化させる技術である。例えば、家畜糞尿や食品残渣、下水汚泥などの高含水率を示すバイオマスのほとんどは、多くの水を含むが固体でありそのままでは処理が難しいと考えられてきた。しかし、実際には水を添加せずに熱処理を行うことで液体スラリー状に変化させる液状化が可能であることがわかった。この液状化は熱水という環境下で反応物と反応溶媒、水などの親和性が高まり可溶化することで起こると考えられており、研究が進められてきた。加藤らによる研究では液状化は 200℃における処理がより液状化が顕著であり、植物の細胞壁に物理処理では発生していなかった物理構造の崩れが発生しており、より良いスラリ一流体となるとしている。また、その他の研究でも液状化の試験は 2~5MPa、150℃~250℃、30~60min の条件で行われることが多く、この条件よりも高い 200~300℃の温度域ではヘミセルロースが分解されるなどの研究結果として報告されていることを確認している⁽¹⁹⁾。

2.7 超臨界水ガス化実証プロセス

超臨界水ガス化の実証プロセスの研究が中国電力（株）で行われている。これは鶏糞（中国地方の家畜糞尿の中では量が多い。鶏糞の中でも特に採卵鶏の糞はカルシウムと水の含有量が多く、コンポスト化が難しいとされている。）を原料としてガスを生成しそのガスにより電気を発電するという再生エネルギー利用の一環である。実証試験の概要としては 1.0 wet-t/d 規模のパイロット試験機を設計・製造し、鶏糞濃度 5~16wt%で活性炭濃度 5.0wt%（活性炭はガス化反応を高めるための触媒）を供給したガス化試験で鶏糞の

完全なガス化を確認している。また、その際の結果からプロセス計算を行い。仮に 10 wet-t/d の装置で鶏糞濃度が 16 wt% 以上であればプロセス効率が 70% 以上となるなど、超臨界水ガス化が高効率であることも報告している。しかし、鶏糞というバイオマススラリーの研究が不十分であったため、実用化のために解決すべき幾つかの問題が残っており、さらに法対応や保安体制などの課題も残されている。^{(20) (21)}

第 3 章

研究の目的

3.1 緒言

本章は、本論文における研究の目的を説明する。本研究の目的は表題にも記載されている通りバイオマススラリーの流動特性と伝熱特性を知ることであるが、それらがどのような分野で必要とされていて、どのように活用される予定であるかなど、第 1 章、第 2 章での背景や研究成果を合わせて説明を行う。

3.2 本研究の目的

高温高圧環境下における流体の流動特性や伝熱特性は第 2 章で前述している通り、多くの研究が行われており、様々な研究結果として発表されている。しかし、実際にはバッチ式などの容器内での研究なども多く、実際の工業的な利用には適していない研究結果も多くみられる（ここで述べる工業的な用途とは 1 日に数トンという処理を行う高温高圧装置のことを想定しており、処理総量より処理方法は連続的な装置である必要があるため、その流速は比較的早い流れと考えている。）。また、最近の高温高圧の分野では、再生可能なエネルギー資源としてのバイオマスへの注目や高温高圧処理方法の有効性への期待が高まっていることもあり、バイオマスが用いられた実験が多い。しかし、バイオマスの利用は現時点でも開発途上で、その特性上化学的に精製された物質と違い季節や環境などの様々な要因に拠って組成が変化し、それに伴い物性の変化の幅が広く扱い難い。それらの理由も有り測定方法も含め長年研究されている一部のバイオマス以外は十分な研究がなされていない。

故に、本研究では、十分に水を含んだ含水性のバイオマス进行处理する装置設計に必要と考えられる「常温におけるバイオマスの流動特性」、「高温高圧下におけるバイオマスの流動特性」、「高圧下におけるバイオマス

の伝熱測定」の測定方法とその特性を確認し、相関式としてまとめることを目的としている。尚、「常温におけるバイオマスの流動特性」は供給のラインで設計に用いることが出来る。また、「高温高圧下におけるバイオマスの流動特性」は熱交換器並びにプレヒーターや反応器での設計において、適切な配管径の設計に役立てることが出来る。さらに「高圧下におけるバイオマスの伝熱特性」で無駄なく効率的な熱交換器の設計を行うことが出来る。

第4章

触媒懸濁バイオマススラリーの流動特性の検討

本章では、処理対象物として選定した鶏糞バイオマスの大気圧下における流動特性を測定してその結果を考察することを目的としている。私の研究の目的は高温高压の環境下での対象物質の物性値の測定であるが、その対象物が常温下において、どのような物性を示すかを知り、変化について理解することはその値を用いるうえでは著しく重要なことである。また、この研究では目的としている高温高压での物性値ではなく、大気圧下における物性値の測定を確実に行う理由は装置の設計には高温高压の物性のみではなく、低圧低温時の物性も重要であることが理由に挙げられる。実際に装置を設計することを考えた場合、低温時の物性とその挙動、高温時の物性とその挙動さらにはそれぞれに至るまでの繋がりを理解する必要があり、本研究の結果は単純な結果だけでなく応用性を増加させることに繋がる。

4.1 緒言

バイオマスをスラリー状にした流体の流動特性の検討は過去にも行われてきたが、本来高含水性の固体形状もしくは固形分を多く含む塊であったバイオマスが流動化した結果の粘度を固体状の物との比較のために測定したのみであり、実際の利用方法に合わせ調整を行ったバイオマススラリーの測定や連続的に条件を変更しての測定並びにその測定方法の妥当性の検討は十分に行われてこなかった。そこで、本研究ではバイオマスとして採卵鶏の鶏糞を選定し、反応時に触媒として利用される椰子柄活性炭を混ぜた場合にスラリーの流動特性に及ぼす影響、沈殿の有無、みかけ粘度の測定、触媒濃度や温度の影響を確認し相関式としてまとめ、その妥当性の検討を行う。

4.2 実験装置および方法

4.2.1 鶏糞の選定

本実験では被処理物として採卵鶏の鶏糞を採用している。これは私の所属している研究会のメンバーである中国電力（株）の取り組みの中でエネルギー化の対象とされている物で、他の処理方法では活用が難しくチキソトロピーの性質を示すなど多くの含水性バイオマスに共通する特性も持ち合わせていることが特徴としてあげられる。

4.2.2 原料について

原材料である鶏糞は、広島県の世羅郡世羅町にある農事組合法人セラファーム（以下「世羅ファーム」）の鶏糞を提供して頂いて使用している。鶏（ニワトリ）は大きく2種類に分けられ、食肉用のブロイラーが約40%、卵を採るための採卵鶏用が約60%（広島県）⁽⁴¹⁾となっている。これらの割合は都道府県や地域事情により異なっており、業者や鶏舎により餌の種類が異なり、一部の卵は育て方や餌の配合により高品質化しブランド卵として販売されている。世羅ファームには10箇所の養鶏場があり、鶏の数は合計で33万羽を飼育している。発生する鶏糞は1箇所の堆肥場に集められ、堆肥化の処理を行われる。実験に用いられる鶏糞はこの堆肥場に集められたものから採取しており、特定の鶏舎や特定ブランド鶏の鶏糞のみを採取することは不可能である。鶏糞の発生場所となる養鶏場、鶏糞の処理の状況を図4.1に、堆肥場を図4.2に示す。



図 4.1 養鶏場

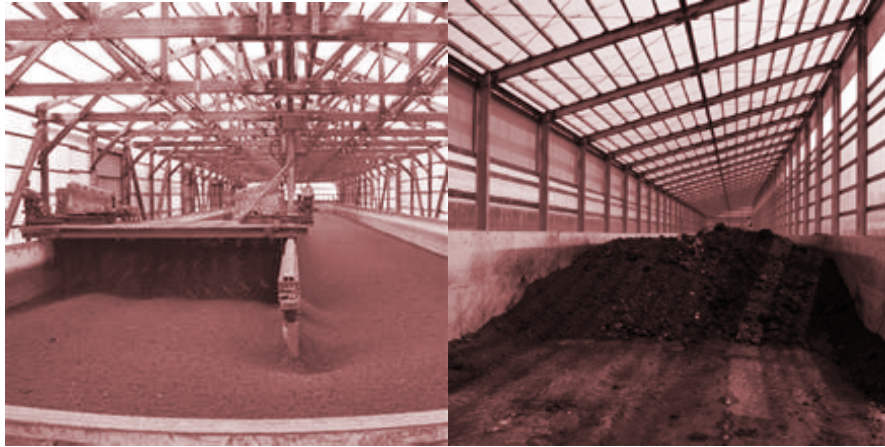


図 4.2 堆肥場

4.2.3 鶏糞の成分

世羅ファームから頂いた鶏糞の成分分析を中国電力（株）が実施しているので掲載する。鶏糞はまとまった量を補完しておき、ガス化実験の度に含水量の調整を行ったものを分析している。鶏糞の分析結果を表 4.1 に、分析に用いた測定機器と測定方法を表 4.2 に示す。なお、表 4.1 に示す中国電力（株）が測定した物以外に参考として文献に記載されていたものも掲載する。

4.2.4 季節による鶏糞成分のばらつき

鶏糞の含水率は、その時々や季節により大きく変動する。これは時節的なエサの種類の変化や天候などの影響によるものが大きく、鶏の体調なども関係している。例えば夏の様に暑い日であれば水を多く摂取し、真夏日が続くようであればエサの摂取量が少なくなる。また、冬場はほとんど水を摂取しないため含水率は鶏の状態よりも大気に含まれる湿度の影響が大きくなる。これらの含水率の変動や成分のバラツキはバイオマスに良く見られる現象であり、鶏糞に関しても例外ではないことが確認できる。図 4.3 に鶏糞成分のグラフを示すが含水率のバラツキに比べ他の成分のバラツキは比較的少ないものになっている。これは、含水率は大気の状態に影響されることが多いため、大気の湿度や気温、保管場所の風通しや保管時間などの影響により含水率が低下する。尚、雨の日や気温が低い時期は蒸発量が少なくなるために比較的高い含水率となる場合が多い。

表 4.1 鶏糞の成分の分析結果と取得時期

資料 番号	単位	50329	50913	51110	51212	60106	60615	60630	60821	60907	※ 3312	※ 3313
C	w/w-dry	0.308	0.276	0.378	0.35	0.351	0.313	0.323	0.311	0.32	0.422	0.35
H	w/w-dry	0.041	0.035	0.046	0.044	0.044	0.043	0.044	0.042	0.041	-	0.044
N	w/w-dry	0.039	0.036	0.069	0.044	0.047	0.018	0.056	0.027	0.041	0.046	0.047
S	w/w-dry	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	-	0.031
P	w/w-dry	-	0.027	0.016	0.018	0.019	0.021	0.019	0.022	0.02	0.086	0.019
Cl	w/w-dry	-	-	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	-	0.0027
K	w/w-dry	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	0.023	-
Ca	w/w-dry	-	-	-	-	-	-	0.109	-	-	0.109	-
水分	w/w-total	0.688	0.476	0.594	0.755	0.754	0.897	0.412	0.681	0.46	0.75	0.754
灰分	w/w-dry	0.302	0.341	0.201	0.248	0.217	0.306	0.24	0.325	0.281	0.273	0.217
HHV	MJ/kg-dry	12.4	10.7	14.5	13.4	14	11.9	12	12.4	12.4	-	-

3312：日本エネルギー学会編「バイオマスハンドブック」オーム社（2002）

3313：宗宮重行監修，水熱科学ハンドブック，（1997）

表 4.2 分析測定装置・分析方法一覧

測定項目	測定機器	機器メーカー	型式	測定方法
(1) C分	C H N計	日本シーベルヘグナー	Vario 型	JIS M-8819
(2) H分	C H N計	日本シーベルヘグナー	Vario 型	〃
(3) N分	C H N計	日本シーベルヘグナー	Vario 型	〃
(4) S分	イオンクロ マトグラフ	横河アナリティカル システムズ	IC 7000D	JIS Z-7302-7
(5) P分	I C P 発 光 分析装置	日本ジャーレル アッシュ	IRIS/A P	詳解 肥 料分析法

(6) Cl 分	イオンクロマトグラフ	横河アナリティカルシステムズ	IC 7000D	JIS Z-7302-6
(7) K 分	原子吸光光度計	サーモエレクトロン	SOLAAR S4	詳解 肥料分析法
(8) Ca 分	原子吸光光度計	サーモエレクトロン	SOLAAR S4	詳解 肥料分析法
(9) 水分	定温乾燥機	ヤマト科学	DKN601	JIS M-8820
(10) 灰分	電気炉	ヤマダ電機	YF-1 20-S	JIS M-8812
(11) HHV	熱量計	島津製作所	CA-4 AJ	JIS M-8814

※ 参考文献の結果についての詳細は不明

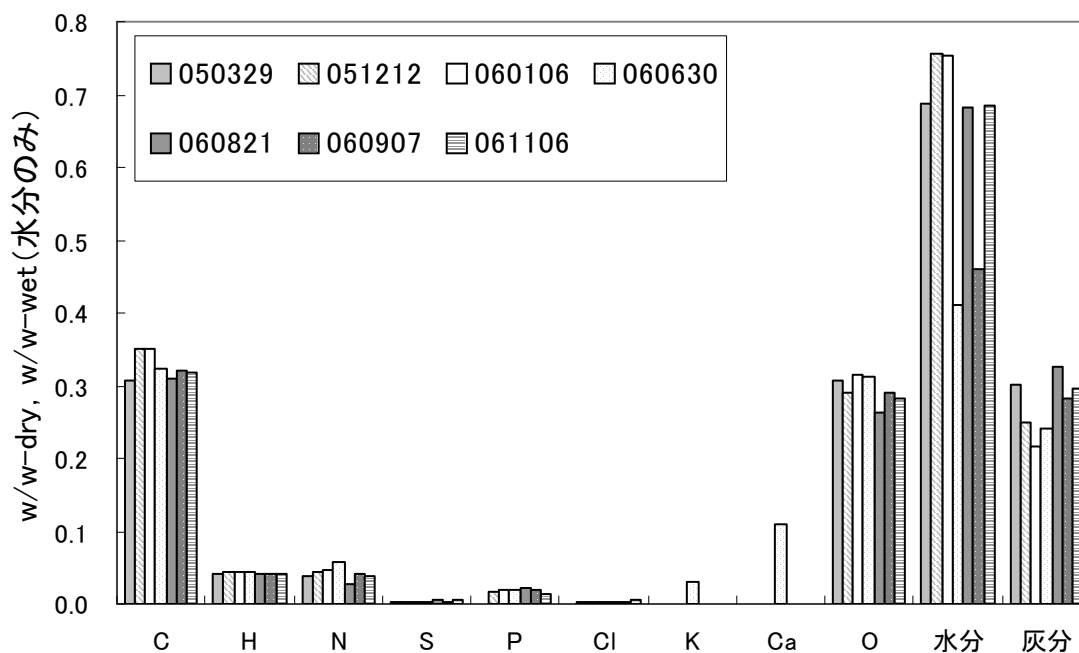


図 4.3 鶏糞含有成分のグラフ

4.2.5 鶏糞の組成と反応性生物

鶏糞の高温高圧ガス化では、鶏糞に含まれている有機物のほとんどは完全にガス化されるが無機物は水の中に溶けており排水供にプロセス外に排出される。鶏糞中の無機物は表 4.1 より P、Ca、N、K、Cl、Si などがあり、そ

のうち Ca と C は O と結合しては炭酸カルシウム (CaCO_3) として、P と Ca は OH や O と結合してヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Hydroxylapatite) としてプロセス内で析出し、その他の N、K、Cl などは排水に含まれてプロセス外に排出されていたと報告されている。その中の 1 つであるヒドロキシアパタイトは骨を構成する成分のひとつで、医療用具としての利用は歯の治療などにも用いられ、人工的に作られる純度の高いものは市場にて高価格で取引されている。

4.2.6 鶏糞の粉碎

粘度測定を行う鶏糞は世羅ファームに提供頂いたもので、肥料とするため醗酵処理を行う前のものであり、多くの羽根や砂などの不要な物質が含まれている。それらを測定用の鶏糞スラリーとするため、事前に大きな羽根などを取り除き、十分に水を含ませ流動性を持たせたうえで破砕機（小松ゼノア社製、KD50MS、メッシュ:500 μm ）に投入し 4 分 30 秒間の破砕処理を行った。破砕処理後、含水率を 0.89 [kg-water/kg-manure] に調節した。含水率は試料の一部を 90°C 恒温槽で乾燥させ、このときの重量減少を水分として決定した。

鶏糞は採卵鶏糞であり、ケージ飼いによって床上にたまったものを送風機で乾燥して収集したものを用いている。採卵鶏糞を用いたのは、食肉用鶏糞は敷料として用いられるおが屑などの混入のために含水率が低く、直接燃焼が可能であるのに対し、採卵鶏はケージ飼いされるために直接燃焼が困難であり、含水系バイオマスとしての適切な処理が求められているためである。尚、食肉用鶏糞の含水率を調整して同様の実験を行うことも考えられるが、敷料の混合割合が高いために、その影響が大きく現れることが予想される。また、活性炭は椰子柄活性炭の粉末を用いた。尚、使用する鶏糞は極力実験結果に影響が出ないように同じ時期の物を大量に摂取し、冷蔵庫で保管して用いることとした。用いた鶏糞の分析結果を以下の表 4.3 に示す。

表 4.3 実験に用いた鶏糞の組成

C	[kg/kg-dry]	0.3333
H	[kg/kg-dry]	0.0438
N	[kg/kg-dry]	0.0409
S	[kg/kg-dry]	0.0034
P	[kg/kg-dry]	0.0187
Cl	[kg/kg-dry]	0.0035
O	[kg/kg-dry]	0.2929
Ash	[kg/kg-dry]	0.2648
Moisture	[kg/kg-wet]	0.6720

4.2.7 活性炭

本研究ではガス化を助ける触媒として活性炭を用いている。用いている活性炭は椰子殻活性炭でクラレケミカル株式会社のクラレコール PL-D と呼ばれる製品である。PL-D の仕様については以下の表 4.4 にまとめる。

表 4.4 活性炭の仕様（※クラレケミカル(株)提供資料）

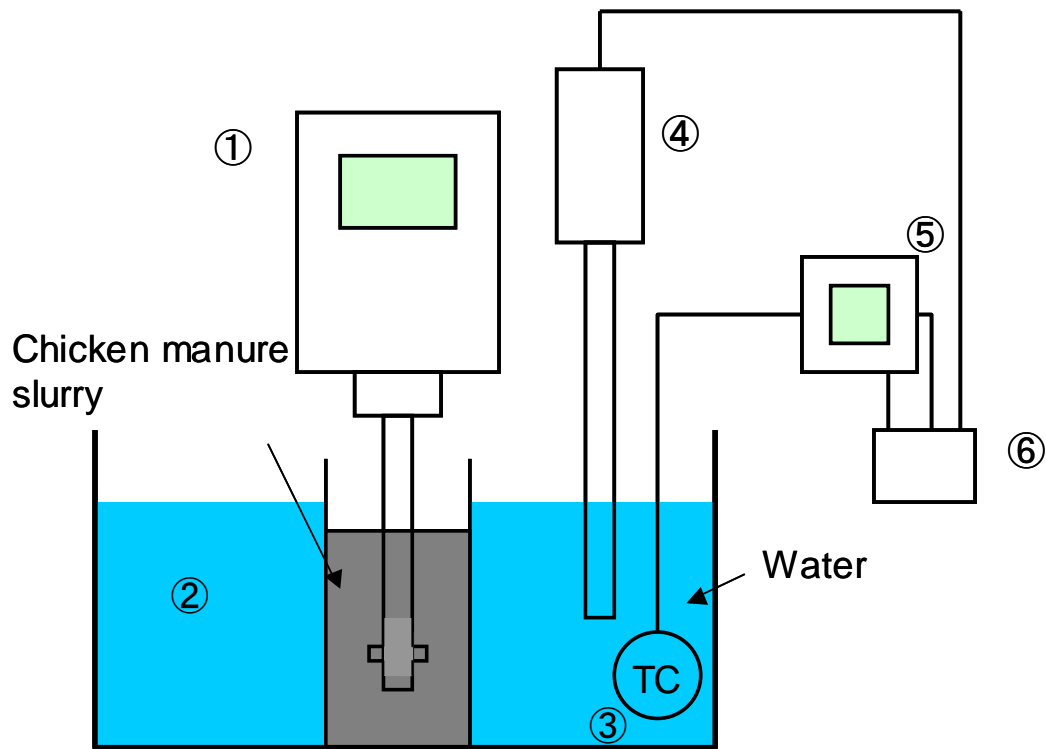
測定項目	単位	クラレコール PL-D	測定方法
かさ密度	g/ml	0.25~0.45	JIS K 1474 準拠
乾燥減量	%	5 以下	JIS K 1474
ヨウ素吸着性能	mg/g	900 以上	JIS K 1474
メチレンブルー吸着性能	ml/g	160 以上	JIS K 1474
比表面積	m ² /g	900 以上	N ₂ BET 法
強熱残分	%	3 以下	JIS K 1474
粒度	%	150 μm Pass 95 以上	JIS K 1474
原料	-	ヤシ殻	-
賦活方法	-	水蒸気賦活	-

4.2.8 沈殿の確認

予備実験として、測定中の沈殿の有無を調べるために、活性炭濃度を、活性炭を添加したあとのスラリーの重量基準で 0, 2.5, 5 wt%とした鶏糞スラリーを 30 °C一定で 1 時間放置し、ストローでビーカー下部のスラリーを取り出し含水率を測定した。このときのサンプル量は全体の試料量の 1 % 以下であり、容器の底部から取り出しているために沈殿があれば明らかに確認できる。

4.2.9 粘度測定

実験装置を図 4.4 に示す。みかけの粘性係数の測定は回転粘度計（東機産業社製、TVB-10）を用いて測定した。本回転粘度計では測定する流体によって、付属している 4 個のロータとロータの回転速度を使い分けるが、取扱説明書の確認とメーカーとの相談のうえで、本実験では M 3 ロータを使用することとした。粘性係数は温度の影響を大きく受けるので、粉碎した鶏糞あるいはこれに活性炭を懸濁させたスラリーを 500 mL トールビーカーに入れ、これを恒温水槽に入れて温度制御を行った。恒温水槽は投げ込みヒーター、ソリッドステートリレー、温度調節機を用いて温度を制御にした。温度は 20 °C、30 °C、40 °C、活性炭濃度は活性炭を添加したあとのスラリーの重量基準で 0、5、10、15、20 wt%と調節し、ロータ回転速度 1、2.5、5、10、20、50 rpm においてそれぞれ粘性係数の測定を行った。この測定条件は 1.0 t-wet/d のパイロットプラント超臨界水ガス化装置で実際に鶏糞をガス化する時の条件を踏まえて設定している。



①Rotary viscometer ②Constant temperature bath ③Thermocouple
④Heater ⑤Temperature controller ⑥SSR

図 4.4 実験装置

4.2.10 非ニュートン流体

非ニュートン流体とはせん断応力とせん断速度がニュートンの粘性法則に従わない流体のことを言い、その様な流動特性を非ニュートン性と呼ぶ、この流動特性を示す流体を総評して非ニュートン流体と呼んでいる。非ニュートン流体は流体に含まれる分子の構造により現れる性質と考えられ、せん断応力及び粘性特性はせん断速度に対して依存性を持つ。図 4.5 に非ニュートン流体のせん断応力とせん断速度の代表的な関係のグラフを示しており、代表的な非ニュートン流体は、時間に依存するチキソトロピー流体、降伏点がないダイラタント流体、一定のせん断応力が無ければ流動しないビンガム流体などがあり、それぞれ以下のような特徴を持つ。

チキソトロピー流体は粘性係数が時間とともに変化するという特性を持つ流体で、一定のせん断応力を継続して受け続けると、時間の経過に伴い粘性係数が低下する。粘性係数は下がり続けるわけではなく一定の値で安定するが、安定するまでに必要とされる時間は物質により違う。せん断応力の影

響が無くなると粘性係数が元に戻るという可逆性の特性も持っている。尚、同様にせん断応力を受けた場合に粘度が低下する特性を持つ流体としてビンガム流体があるがこちらは時間の経過により粘性係数の変化が起こらないという違いがある。代表的なチキソトロピー流体としてはホワイトソースやペンキなどがあげられる。ペンキ塗料は塗布前に良くかき混ぜることによりチキソトロピーの特性があらわれ塗り易くなる。塗られた後のペンキはその可逆性により粘性係数が元に戻るのので垂れにくくなりきれいに塗ることが出来るというわけである。

ダイラタント流体とは、せん断応力の影響を受けないときには液体の様に振舞うが、せん断応力の影響を一定量以上受けることで固体のように振舞う流体である。この特性の原理として液状の流体と固体粒子の混成流体である必要があり、粒子のサイズが大きく力が加わると粒子同士がぶつかり固体として振舞う。力の影響が無くなると粒子の間に流体が入り込みもとの液体の様に振舞う。代表的なダイラタント流体としては片栗粉と水の混合物が有名である。

ビンガム流体とは、通常は固体のように振る舞い、ある一定以上のせん断応力が加わると液体の様に振舞う流体であり、代表的なビンガム流体の特性を示す流体としては歯磨きペーストなどがある。これらの流体は通常では動きが無く固体の様に振舞うが力を加えることで流体として振る舞いチューブから押し出すことが出来る。

尚、一般的にも工業的にもニュートン流体より非ニュートン流体の方が多く、水や一部の油はニュートン流体の特性を示すが、身の回りの多くの液体状の物質及び工業的に用いられる多くの流体は非ニュートン流体の性質を示している。

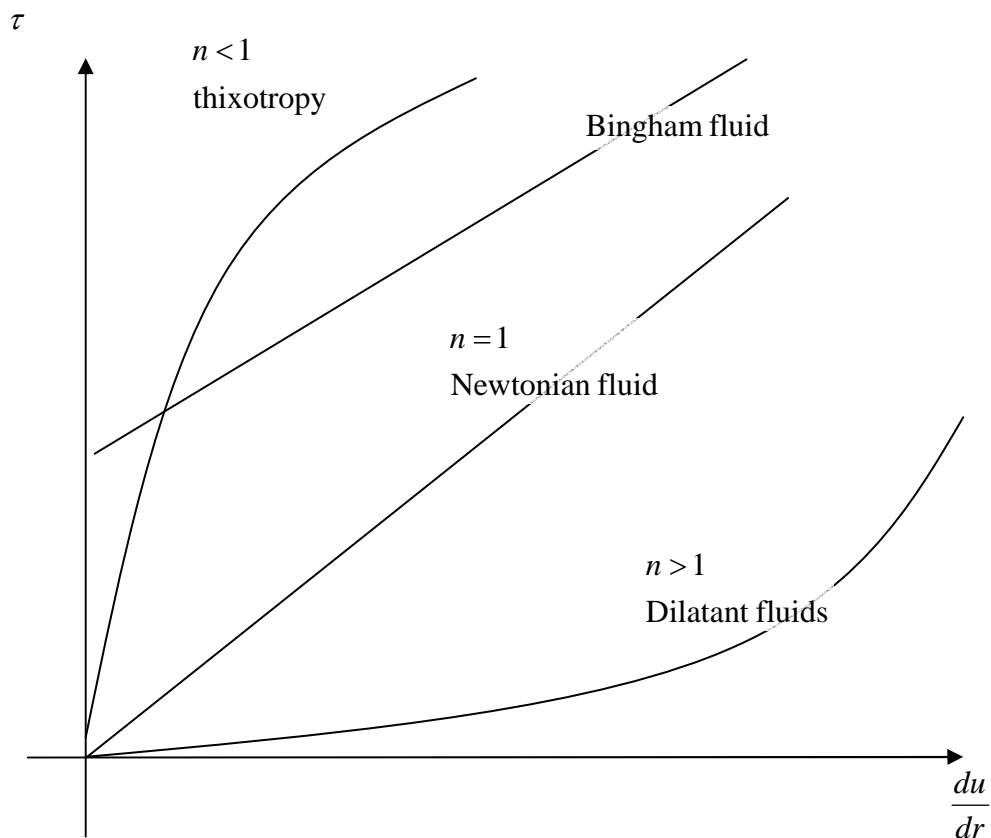


図 4.5 非ニュートン流体のグラフ

4.3 結果と考察

4.3.1 成分沈降の有無の確認

濃度 0、2.5、5wt%とした時の鶏糞スラリーを 1 時間放置、その後のビーカー底部から搾取した鶏糞スラリーの含水率と実験前に測定した含水率を比較した結果を表 4.5 に示す。放置の前後において、含水率に差異が生じていなかったため、活性炭の混入の有無に関わらず実験時間内での成分の沈降は生じないことを確認した。

表 4.5 鶏糞スラリーの含水率の変化量 [kg-water/kg/slurry].

Activated carbon weight fraction [kg-a. c./kg-slurry]	Time [min]				
	0	15	30	60	240
0	0.89	-	-	-	0.89
0.025	0.86	0.86	0.87	0.87	-
0.05	0.84	0.86	0.85	0.86	-

4.3.2 鶏糞粉碎物の流動性

回転粘度計における粘性係数測定では、ロータの種類を変えずにロータの回転速度を順次切替えて測定した。この際、回転速度によって粘性係数の測定値が変化する場合には、剪断応力とずれ速度の間に比例関係が成立せず、測定対象は非ニュートン流体である。また、測定値が測定時間と共に減少すれば、チキソトロピー流体⁽⁴²⁾である。

図 4.6 に代表的な鶏糞粉碎物のみかけ粘性係数の測定値の経時変化の代表例を示す。最初の 30 分の測定時間で見かけ粘性係数は減少しており、鶏糞粉碎物がチキソトロピー流体として振る舞うことがわかる。この見かけ粘性係数はやがて一定の値に落ち着くので、落ち着いた時点での粘性係数を用いて以降の議論を行う。一定値に落ち着いた時点で測定した粘性係数は、鶏糞粉碎物を定常的に流している場合に必要となる流動特性に対応するものである。

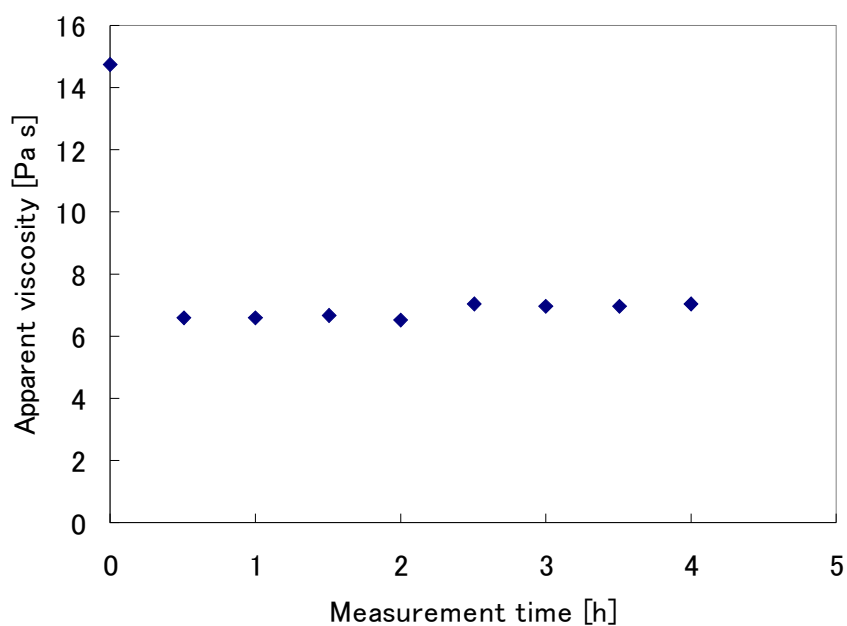


図 4.6 鶏糞のみかけ粘度の経時変化

図 4.7-4.9 に各測定温度においてせん断速度を変えた時の鶏糞粉碎物のみかけ粘性係数を示す。また、活性炭濃度ごとの変化量を比較する為にせん断速度とみかけ粘性係数の関係を指数対数グラフにしたものを図 4.10-4.12 に示す。ロータ回転速度は変換ファクターK2 (M3 ロータの K2 は $0.248 \text{ s}^{-1} \text{ rpm}^{-1}$ 、ずり速度 $[1/\text{s}] = \text{K2} \times \text{回転速度} [\text{rpm}]$) を使用してずり速度に変換している。どの温度においてもチキソトロピー流体に特有の、ずり速度に従って粘性係数が低下する傾向が確認された。これは、測定時間と共に粘性係数の測定値が低下することからチキソトロピー流体の挙動が確認されたこととも一致する。みかけ粘性係数の値そのものは温度の上昇により若干の減少を示した。

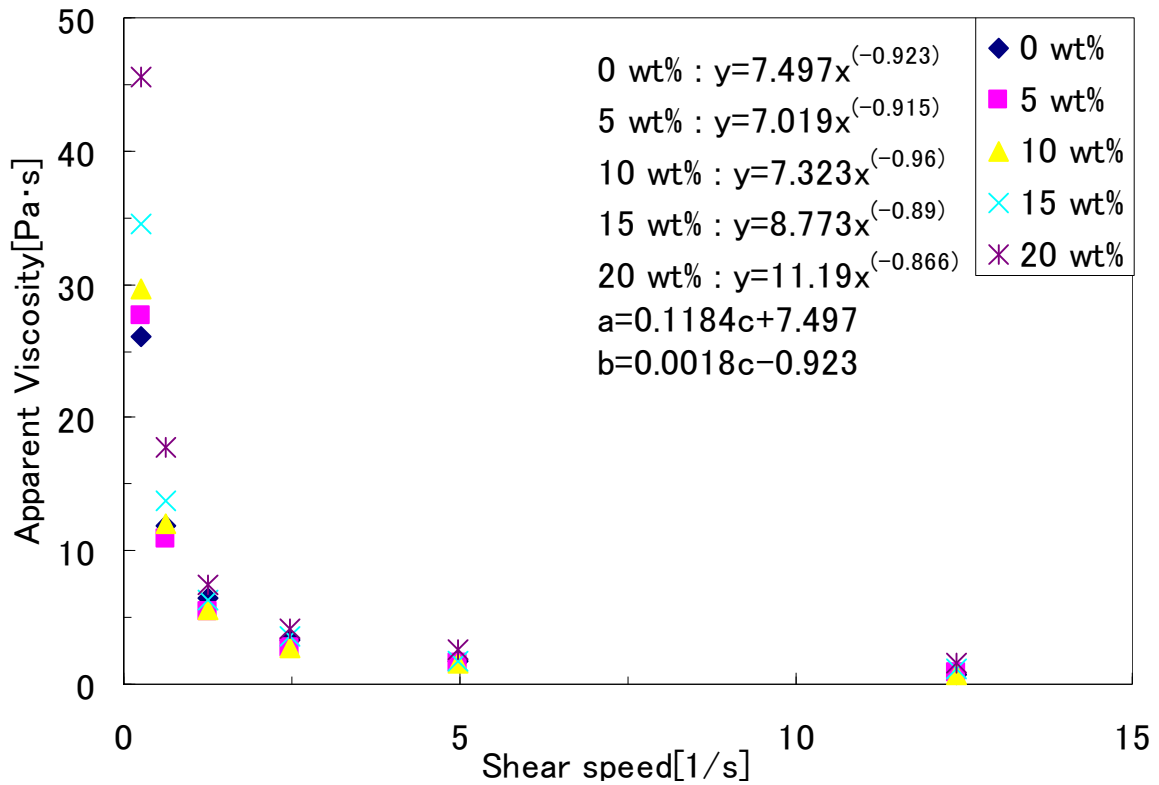


図 4.7 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (20°C)

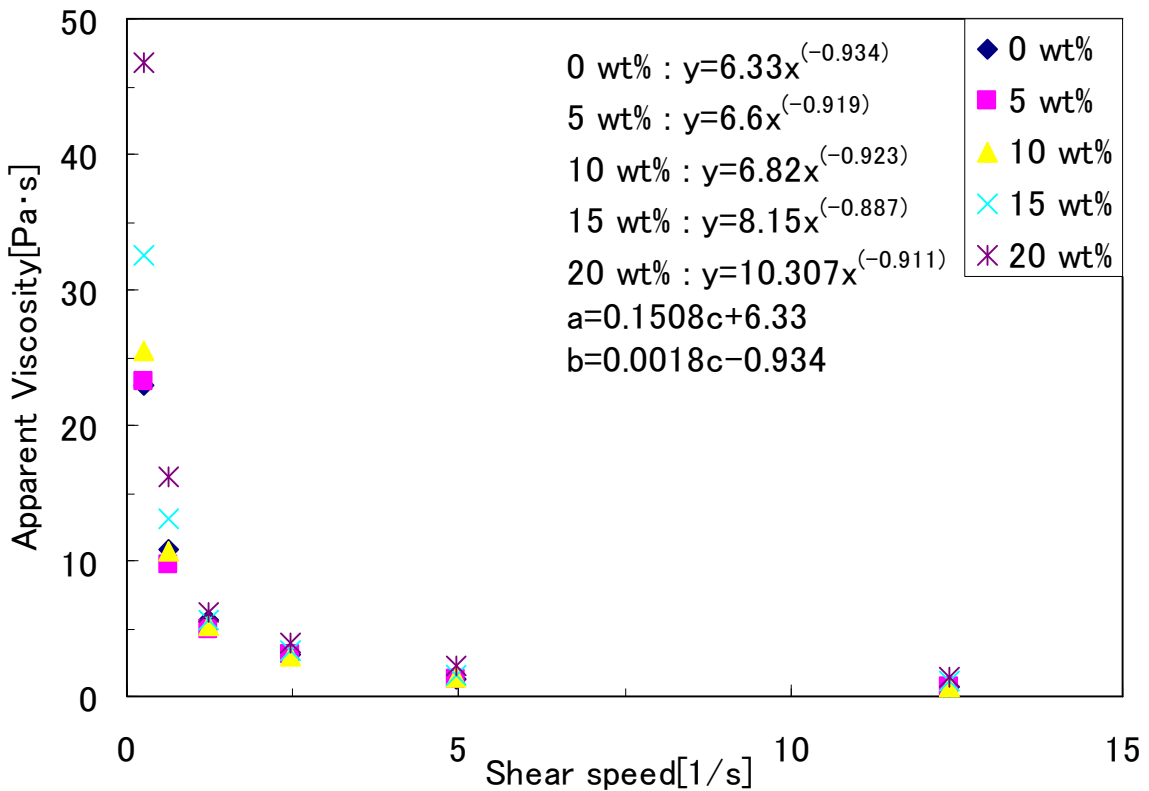


図 4.8 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (30°C)

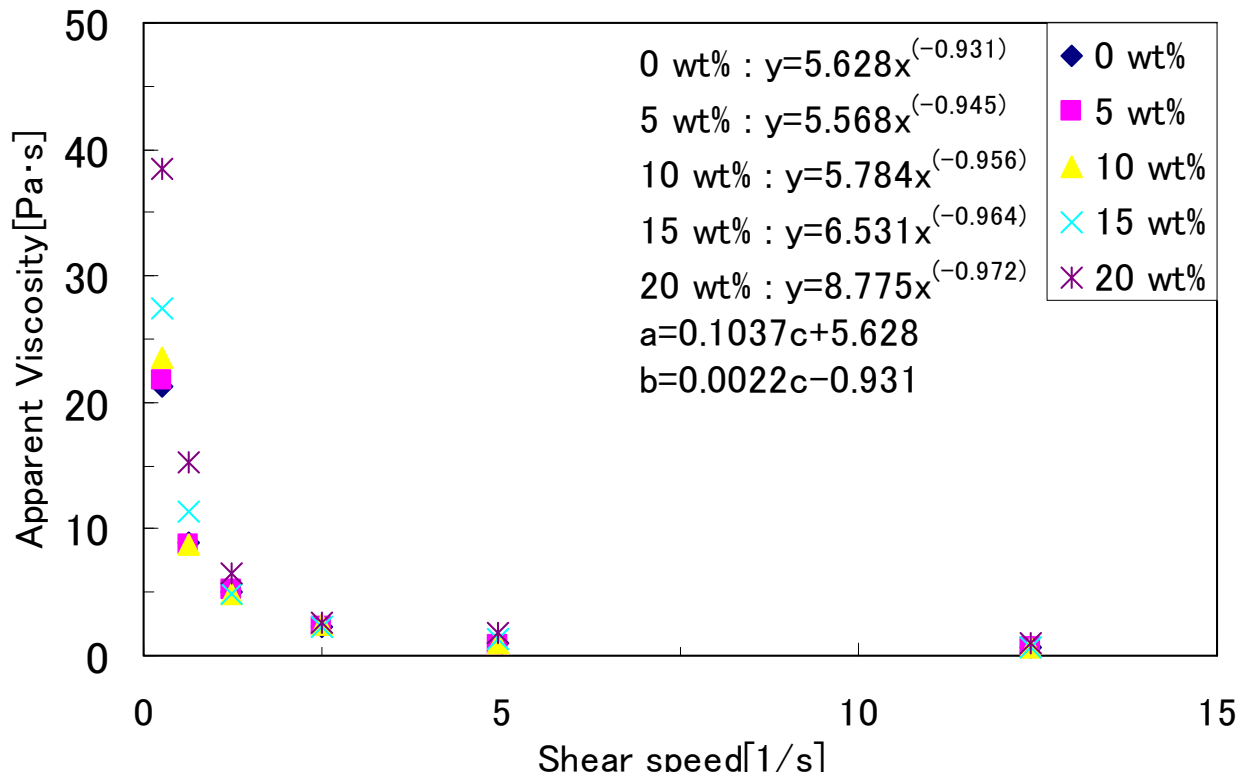


図 4.9 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (40°C)

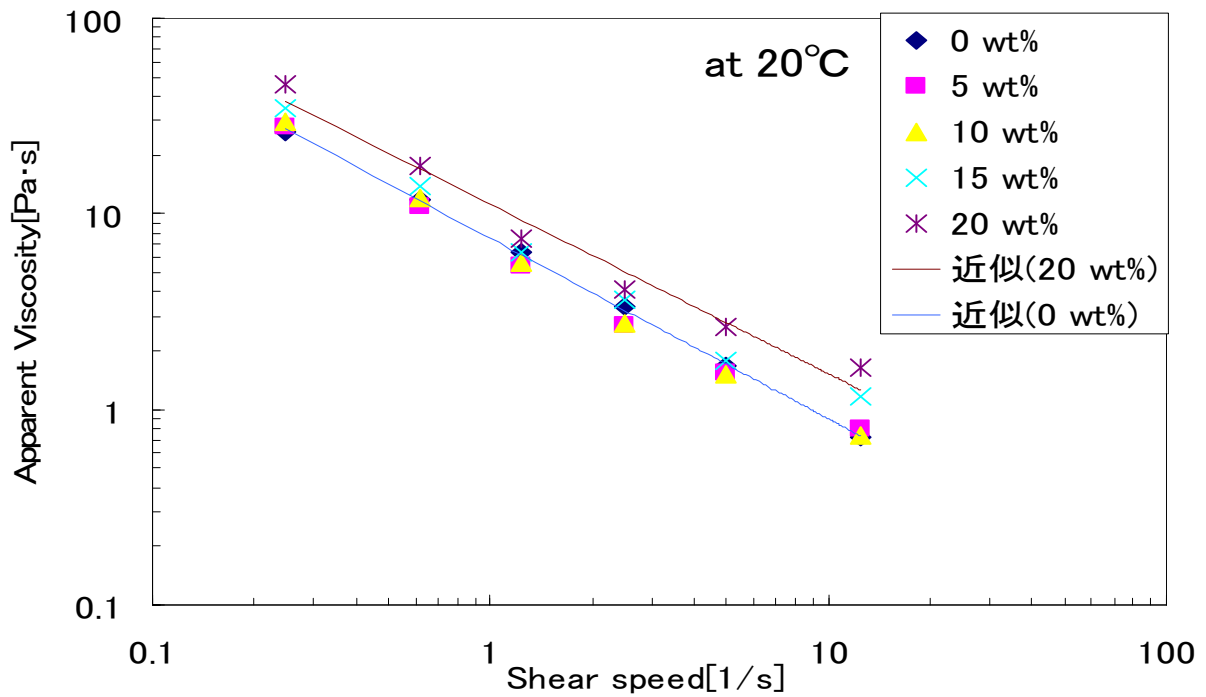


図 4.10 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (20°C)

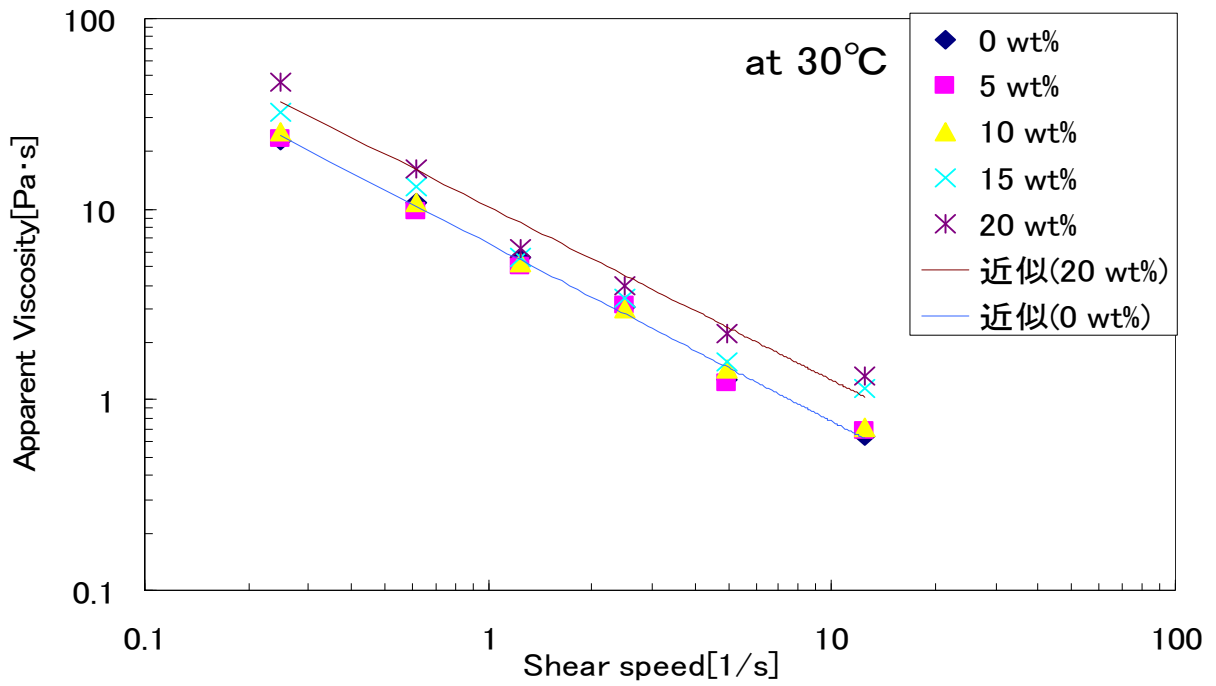


図 4.11 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (30°C)

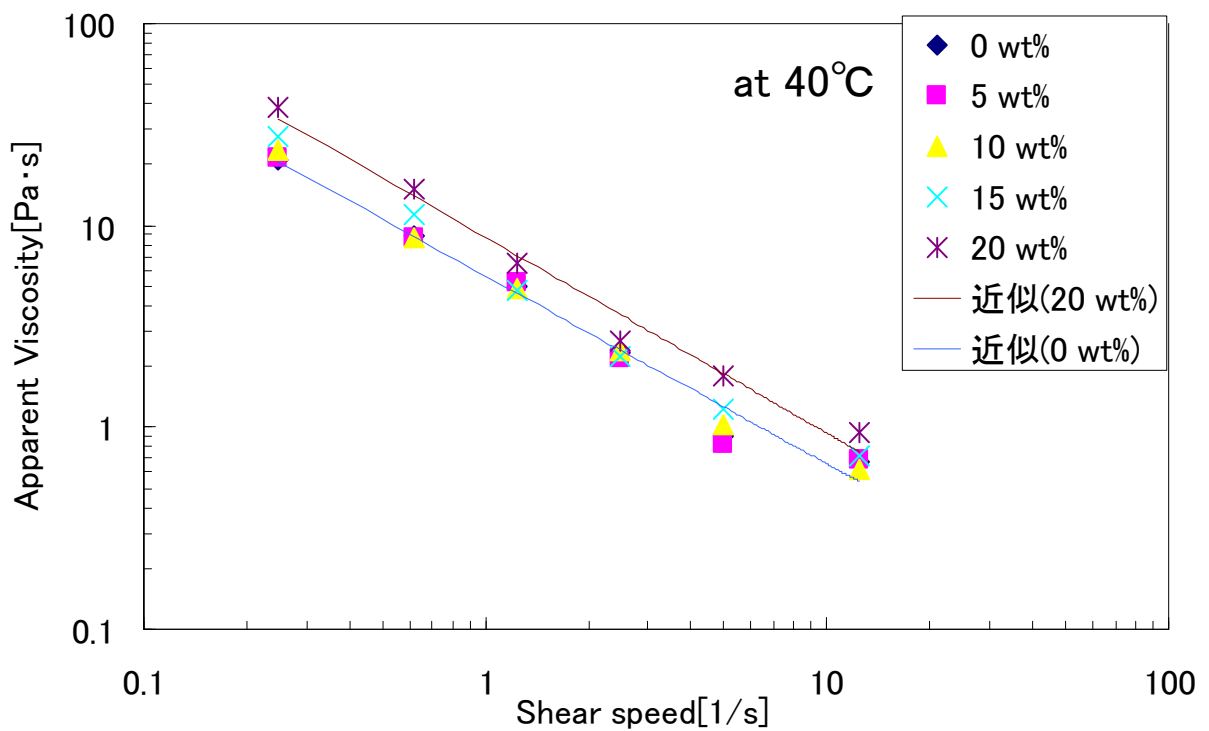


図 4.12 せん断速度によるみかけ粘度の変化 (40°C)

4.3.3 活性炭濃度の影響

図 4.7-4.9 にそれぞれ温度 20、30、40°C の活性炭濃度による見かけ粘度の変化を併せて示す。鶏糞粉碎物と同様に活性炭を添加したスラリーにおいてもチキソトロピー流体的な挙動が確認されている。温度の上昇によりみかけ粘度は若干の減少を示した。また、活性炭濃度 10wt% までは見かけ粘度に大きな変化はないが、15、20wt% になると特にずり速度が低い領域で大きく上昇した。また、図 4.10-4.12 に示した対数グラフで見た結果では、濃度が高くなるほど直線から曲線のグラフを示すことが確認された。これは非ニュートン性流体について広く研究を行ったオストワルド (1925) が示した粘度曲線 (図 4.13) に近い結果であり、濃度が高くなったことで非ニュートン性の擬塑性の特徴がより顕著に示された結果である。これらの結果は超臨界水ガス化の水熱前処理においては、熱交換器で所定の処理温度まで昇温するが、温度が上昇するほど原料供給のための圧力損失が低くなることが予想できる。また、活性炭の濃度が低く、なお且つ鶏糞バイオマススラリーはチキソトロピー流体と考えられるので、連続的に流動させることによりゾルの状態を保持し粘度を低い状態で安定させることが可能になる。結果、鶏糞バイオマススラリーをスムーズに供給するためには、添加触媒を少なくし、間欠的ではなくできるだけ連続的に供給でき、適度に昇温できるシステムが有効であると考えられる。

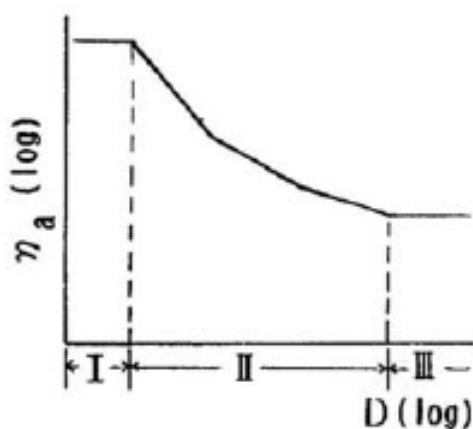


図 4.13 オストワルドの粘度曲線

4.3.4 相関式

各測定条件におけるずり速度とみかけの粘性係数の相関式は、

$$\mu_{app} = a \left(\frac{du}{dy} \right)^b \quad (4.1)$$

で表される。ここで、 μ_{app} [Pa·s]は見かけ粘性係数、 $\frac{du}{dy}$ [s⁻¹]はせん断速度である。各条件で実験データを最も良く再現するようにパラメータ a と b とを最小二乗法によって決定した。これを表 4.6-4.8 内に示す。ニュートン流体であれば、みかけの粘性係数はずり速度によらず一定となり、これらの式は定数となるが、鶏糞粉碎物および活性炭添加スラリーはチキソトロピー流体の挙動を示すため、ずり速度が大きくなるほど見かけ粘性係数が約-0.9乗で小さくなる傾向が確認される。各温度におけるこれらの式の係数の活性炭濃度への依存性を確認するために直線近似で整理した結果も表 4.6-4.8 内に示す。この結果から、係数 a は活性炭濃度の影響を強く受けるが、係数 b は活性炭濃度の影響はわずかで、ほとんど定数と見なせることがわかる。係数 a についてさらに詳細に確認すると、活性炭濃度が大きくなるとその変化率も大きくなっており、実際にはべき乗関数で表した方が有効と考えられる。さらに、温度の影響も考慮すると、係数 a は活性炭濃度が同じでも温度と共に単調に減少し、係数 b は温度にもほとんど依存しない。

表 4.6 パラメータ a と b (20℃)

Activated carbon weight fraction W_{ac} [kg-a.c./kg-slurry]	a	b
0.00	7.497	-0.923
0.05	7.019	-0.915
0.10	7.323	-0.960
0.15	8.773	-0.890
0.20	11.19	-0.886

$$a = 0.1184 w_{ac} + 7.497$$

$$b = 0.0018 w_{ac} - 0.923$$

表 4.7 パラメータ a と b (30℃)

Activated carbon weight fraction W_{ac} [kg-a.c./kg-slurry]	a	b
0.00	6.330	- 0.934
0.05	6.600	- 0.919
0.10	6.820	- 0.923
0.15	8.150	- 0.887
0.20	10.300	- 0.911

$$a = 0.1508 w_{ac} + 6.33$$

$$b = 0.0018 w_{ac} - 0.934$$

表 4.8 パラメータ a と b (40℃)

Activated carbon weight fraction W_{ac} [kg-a.c./kg-slurry]	a	b
0.00	5.628	- 0.931
0.05	5.568	- 0.945
0.10	5.784	- 0.956
0.15	6.531	- 0.964
0.20	8.775	- 0.972

$$a = 0.1037 w_{ac} + 5.628$$

$$b = 0.0022 w_{ac} - 0.931$$

これらを踏まえて、以下のような相関式を採用し、最小自乗法により、すべての温度、活性炭濃度における実験データを再現するようにパラメータを決定した。

$$\mu_{app} = (p + qT_c + iw_{ac}^j) \left(\frac{du}{dy} \right)^b \quad (4.2)$$

ここで、 μ_{app} [Pa·s]は見かけ粘度、 T_c [°C]は摂氏温度、 w_{ac}

[kg-a.c./kg-slurry]は活性炭重量分率、 $\frac{du}{dy}$ [s⁻¹]は剪断速度である。得られたパラメータの値を表 4.9 に示す。この相関式を用い図 4.14-4.16 にそれぞれ温度 20、30、40 °C におけるパリティプロットを図 4.17 にすべてをまとめた物を示す。相関式の値と実験値の誤差は平均 10.1 %で一致した。ただし、見かけ粘度の値が大きくなると推算値は低めの値を示しており、高い活性炭濃度でずり速度が小さい場合には、流動状態に変化が現れていることが考えられる。

表 4.9 式(4.2)のパラメーター

p	9.257
q	- 0.095
i	1006.154
j	3.483
b	- 0.926

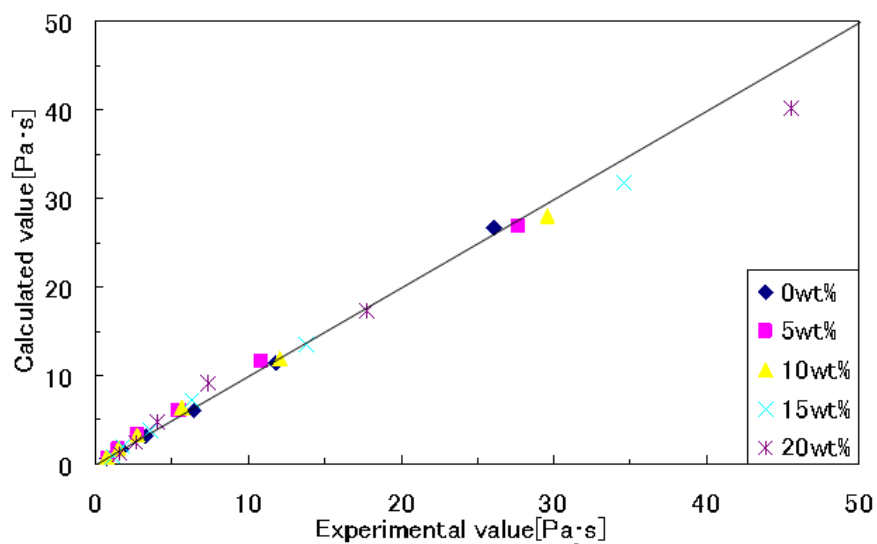


図 4.14 パリティプロット (20°C)

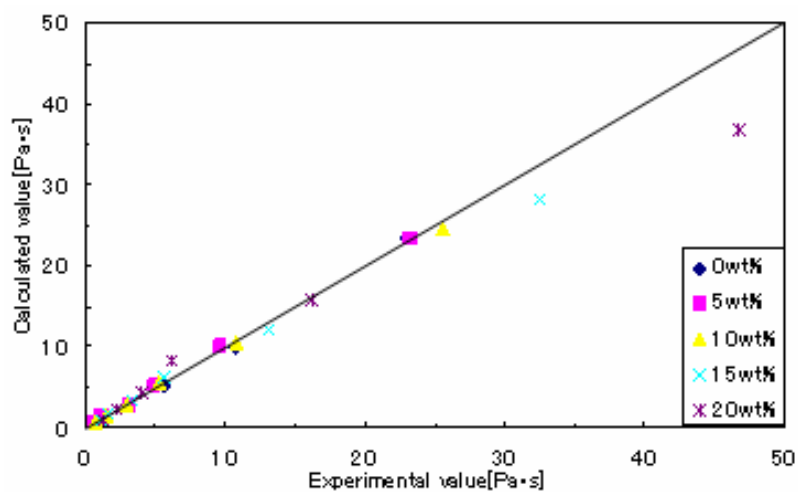


図 4.15 パリティプロット (30°C)

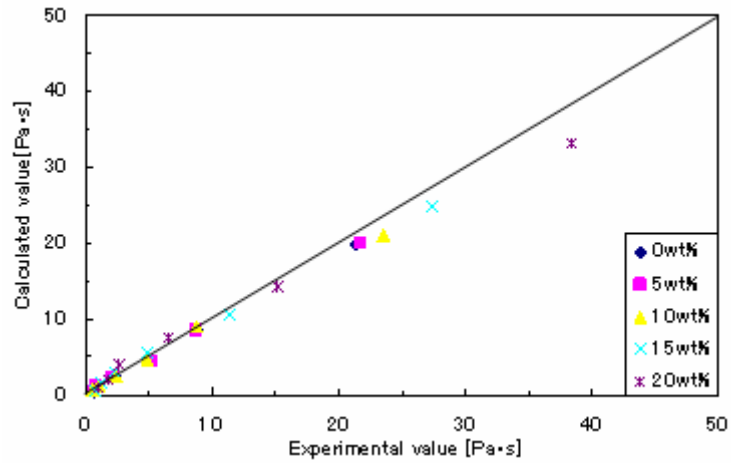


図 4.16 パリティプロット (40°C)

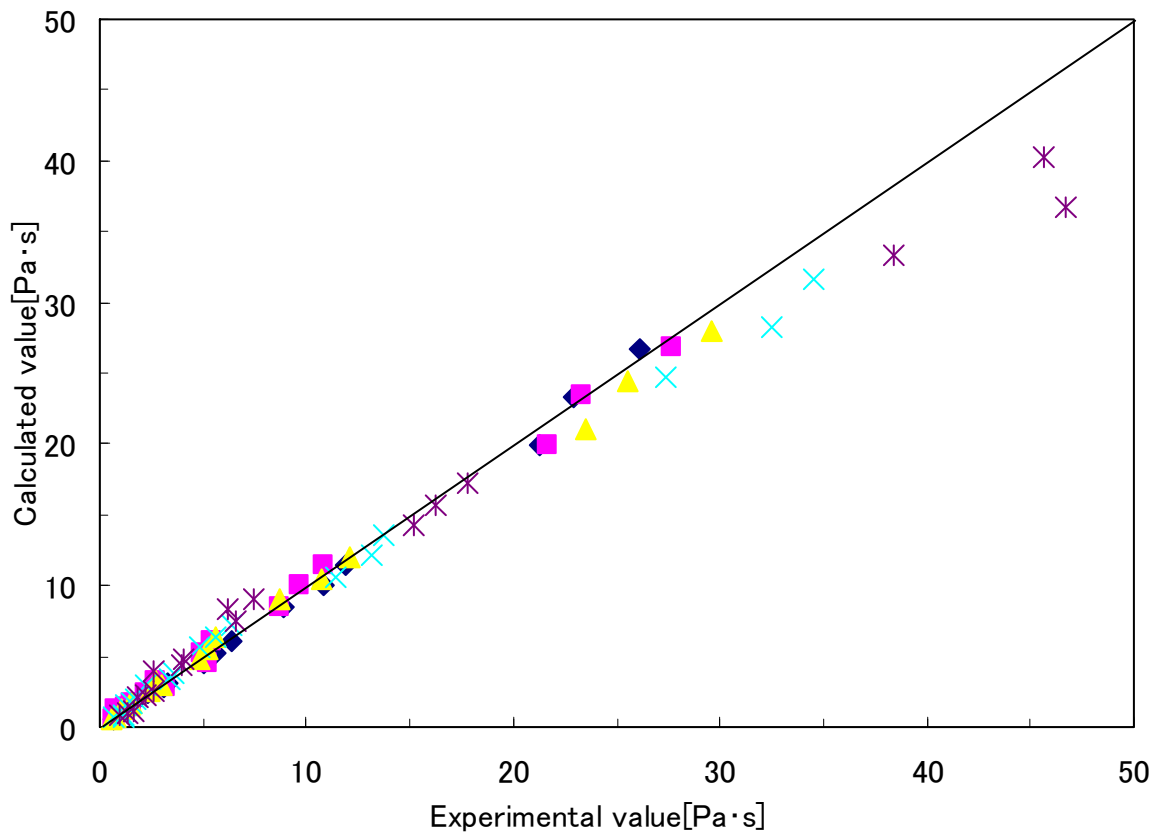


図 4.17 パリティプロット

4.3.5 アインシュタインの粘度式の検討

アインシュタインの粘度式は液体に微小な固体粒子を分散させたような懸濁液に対して、あまり高濃度でない場合に限り実験値とよく一致すること

が報告されている。また、これまでの結果から鶏糞スラリーに活性炭を混入した際、粘性係数が上昇することが報告されているのでその有効性を確認した。

アインシュタインの式を式(4.3)に示す。

$$\mu_{app} = (1 + 2.5\phi)\mu_0 \quad (4.3)$$

μ_{app} は混入後のみかけ粘度 [Pa・s]、 μ_0 は混入前の粘度 [Pa・s]、 ϕ は体積分率 [vol %] である。この式は、分散粒子は溶媒分子よりも十分に大きい、分散粒子は剛体球で溶媒に対してすべりが無い、分散粒子の濃度が十分に小さい、溶媒自身がポアズイユの法則に従って流動する、という仮定の下に導出されたものである。体積分率の係数 2.5 は球状粒子の場合の値であり、分散粒子の形状が変化するとこの値も変化することが知られている。また、ポアズイユの法則はニュートン流体に対して導出された式であり、本研究で用いた鶏糞粉碎物はそれ自体が非ニュートン流体であるので 4 番目の仮定は成立しないが、単にパラメータをフィッティングしただけの式(4.2)よりもサンプルで広く用いられている式の適用性を確認しておくことは実用上有効である。ただし、非ニュートン流体であるためにずり速度によって鶏糞粉碎物そのものの見かけ粘度も変化するので、式(4.3)を、ある温度、あるずり速度の場合の見かけ粘度が、活性炭の添加に伴って増加する様子がアインシュタインの式でどの程度表されるかを確認した。また、計算にあたっては、体積分率は溶媒内の活性炭の量とし、混合前の活性炭、水、鶏糞の容積の和に対する活性炭の容積の割合で近似した。実際には鶏糞の一部は水に溶解し、これらの一部は活性炭に吸着されるため、混合によって体積の変化が予想されるが、これらを理論的に予測する式も実験的に相関した式も得られておらず、また、実用性を考えた場合にはこの近似式の方が使いやすい。

図 4.18 に式(4.3)で見かけ粘度におよぼす活性炭の添加の影響を推算した場合のパーティプロットを示す。相対誤差の自乗平均値は 0.201、最大値は 0.405 であった。活性炭が高濃度となった高い見かけ粘度の部分で推算値が低くなる傾向が確認できる。これは、アインシュタインの式の導出の 3 番

目の仮定である分散粒子の濃度が十分に小さいという条件が満たされなくなるためと考えられる。

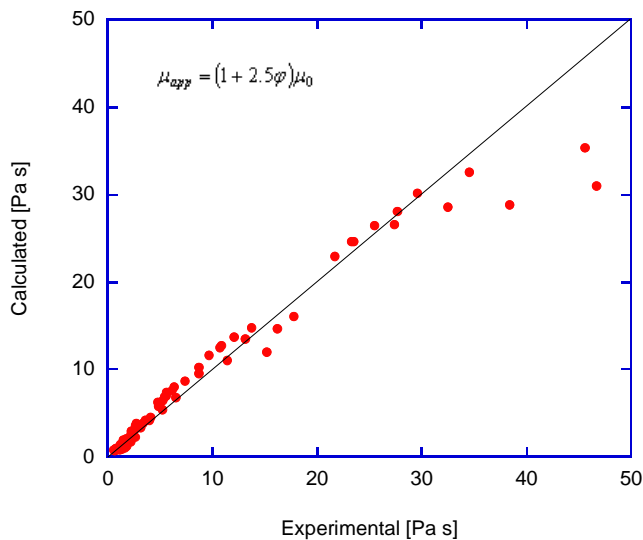


図 4.18 アインシュタインの粘度式と相関式のパリティプロット

アインシュタインの式の体積分率の係数 2.5 は分散粒子が球ではない場合には値がずれてくる。活性炭粒子そのものは球形ではないことが考えられるので、最小自乗法によって最適な係数の値を決定したところ、係数の値は 3.34 となり、このときの、相対誤差の自乗平均値は 0.191、最大値は 0.468 であった。実験誤差と統計的なばらつきを考慮すれば、係数 2.5 として球状粒子の扱いをしても十分に実用的な結果が得られるものと考えられる。

4.4 結言

本研究において得られた結果を以下のようにまとめる

1. 鶏糞スラリーは活性炭懸濁の有無に関わらず 1 時間では沈殿は生じないことを確認した。また、鶏糞スラリーは非ニュートン流体であり、チキソトロピー流体であることを確認した。
2. 温度設定が 20、30、40℃、活性炭の濃度が 0、5、10、15、20wt%における見かけの粘度を測定し、粘度が温度の上昇により減少、活性炭懸濁ならびに濃度の増加に合わせて上昇することを確認し、相関式を決定した。
3. 一定ずり速度の条件下でのアインシュタインの粘度式の適用可能性を確認し、自乗平均の相対誤差 0.201 で適用が可能範囲であることを確認した。ただし、本研究の範囲では高濃度の領域において、推算値のずれが大きくなる傾向が確認された。

第 5 章

高温高圧環境下における触媒懸濁スラリーの流動特性

本章では高温高圧環境下における触媒を懸濁したバイオマススラリーの流動測定についての研究、考察を行う。第 4 章での常温下での測定を行った結果と本章での高温高圧環境下の場合との比較を行い、更なる考察へと繋げる狙いがある。また、工業的に広く用いられている方法を手順の中に取り入れることで今後の利用までも考えた方法としている。

5.1 緒言

これまで、高温高圧装置の問題点である処理量や触媒使用の問題点への対策のため、原料に触媒を懸濁し、連続的に処理する方法などを提案してきた。これにより、所属する研究会では現時点で 1 日に数トンの処理ができる装置の製造に成功しており、さらなる効率化を推進している。しかし、触媒を懸濁したバイオマススラリーを超臨界水中に投入した場合のスラリーの物性値には不明な点が多く、関連する研究も行われていない。これまでに行われたバイオマス関連のスラリーの研究は、急速熱分解油に関するもの^{(43) (44)}や、極めて低濃度の *Aspergillus terreus* などの発酵液^{(45) (46) (47) (48) (49) (50)}に関するもの、石炭との共スラリーに関するもの^{(51) (52) (53)}、リグノセルロースにかんするもの^{(54) (55)}が主であり、含水系バイオマス粉碎物を直接供給する場合の流動特性についての報告はほとんど見られない。さらにその取り扱いも、単純に数 10 [S⁻¹]の低いせん断速度で観測された非ニュートン性を強調しただけのものが多い。より実用的な条件での粉碎含水性バイオマススラリーの流動特性に関する知見が求められている。このような状況の中で、加藤と松村ら⁽⁵⁶⁾はバイオマススラリーに水熱処理を施すことによって粘度が変化することを報告しており、中村ら⁽⁵⁷⁾はそれらの研究結果を含水系バイオマスである鶏糞を処理する大型の処理装置に適用、連続運転を行っている。鶏糞については Matsumura et al.⁽⁵⁸⁾が常圧下における粘性を測定し、せん断速度とスラリーの粘度のそう管式を策定しているが、29MPa, 600℃と

いう高温高圧の条件で用いる高効率の熱交換器の設計に活用する情報としては十分ではない。実際のバイオマススラリーは高温高圧の条件で用いられており、其処に至るまでの条件での流動特性の測定並びに推算方法の作成は必要不可欠である。本章では高温高圧環境下のバイオマススラリーの流動特性を鶏糞バイオマスを用いて決定することを目的としている。

5.2 実験

5.2.1 実験装置

実験装置を図 5.1 に示す。流動特性は、高温高圧の鶏糞スラリーを所定の管径と長さの管に流し、その時の圧力損失を測定して決定した。圧力損失は、この管の入口出口の差圧を測定して決定されるが、試験区間は直線の SUS316 ステンレス配管で、内径は 3 mm のものを用いた。管は、長さ 510 mm のものと、長さ 920 mm のものの 2 種類を用い、それぞれの差圧の測定を行った。長さあたりの圧力損失はこれらの長さの違う管の圧力損失の差を、長さの差で割ることによって決定した。これは、管の入口出口部分における流れの乱れの影響を排除するためである。差圧の測定は、試験区間の前後に設置した差圧計を用いて行った。その他、温度の変化と圧力の測定をするために試験区間の前後に熱電対を、試験区間の後に圧力計を設置した。測定手順は以下の通りである。実験の実施前にピストンポンプに成分を調整した鶏糞スラリーを充填しておき、充填したスラリーをスターラで攪拌して、ポンプ内で均一にしておく。高圧ポンプ（日本精密科学、MS-GXL-400）を運転し、装置内に水を循環、設定圧力と設定温度が安定したところで、水を鶏糞に切り替える。その後、圧力・温度の安定を待って値を測定する。温度は予熱器によって調整し、圧力の調整は冷却用クーラーのあとに設置されている背圧弁で行う。実験条件は表 5.1 に示す。使用原料には採卵鶏の鶏糞（世羅ファーム提供）を用いた。原料スラリーには乾燥機により十分に乾燥させた鶏糞に水を加え流動性を高めた後、粉碎を行い 425 μm のふるいにかけて、さらに水を加えて含水率を 0.95, 0.97 kg-water/kg に調整、触媒として椰子柄活性炭を混ぜ、最終的な活性炭濃度が 0.5%となるように調整した物をバイオマススラリーとして用いた。

表 5.1 Experimental conditions

Volumetric flow rate	25-300 cm ³ /min
Inlet temperature	25-300 °C
Pressure	25 MPa
Water content	0.97 kg-water/kg-slurry without ac
Activated carbon content	0.005 kg-ac/kg-total slurry

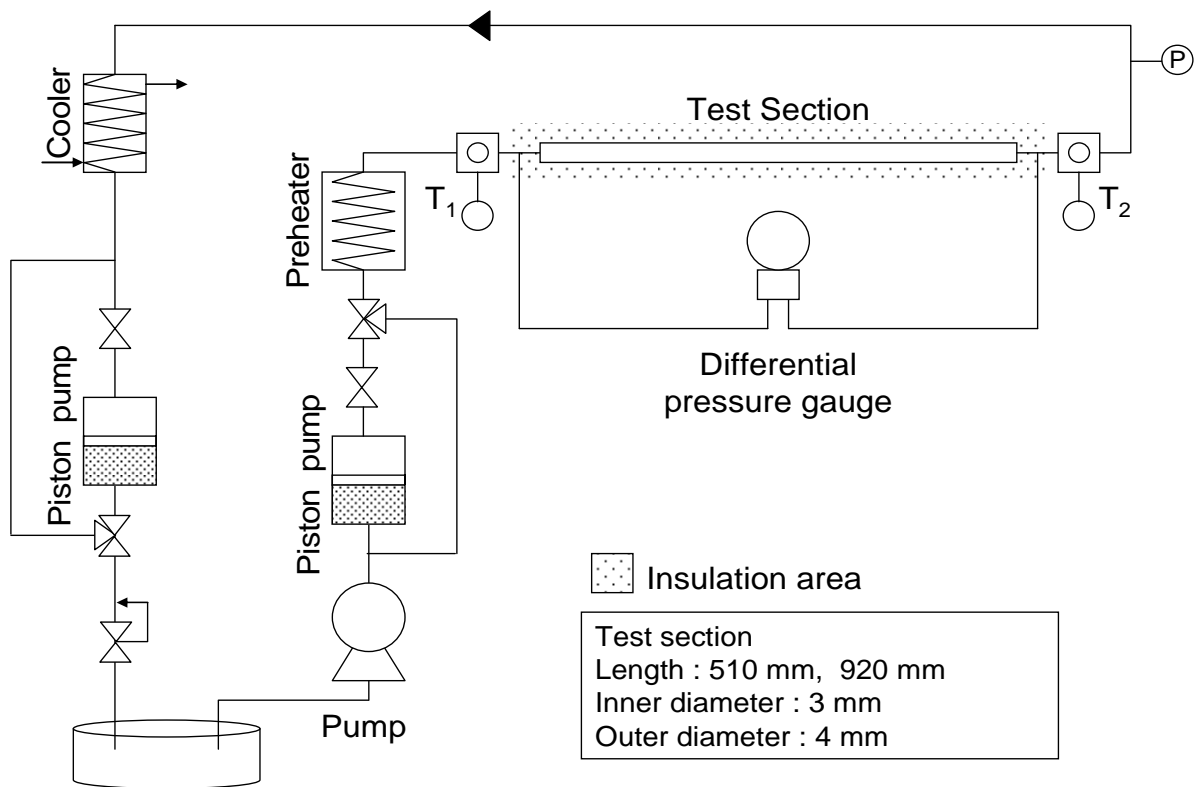


図 5.1 実験装置

5.2.2 粘性係数パラメータの決定

本研究で用いられている鶏糞を含んだバイオマススラリーは、非ニュートン流体であり、一般的にはニュートンの粘性法則を用いた粘性係数の推算はできない。ここでは図 5.1 に示す、工業的に広く用いられているべき乗則モデル式 (5.1)⁽⁵⁹⁾ を適用し、単位長さあたりの圧力損失が再現されるように粘性係数パラメータ n と K とを決定した。なお、 $n=1$ の場合はニュートン流

体となり、 $n < 1$ の場合は疑塑性流体、 $n > 1$ の場合はダイラタント流体と呼ばれる。

$$\tau = K \left(\frac{du}{dr} \right)^n \quad (5.1)$$

この場合、層流では式(5.2)に示すべき乗則流体の層流の式を用いることができる。

$$\Delta P = \frac{2KL}{R} \left[\frac{\left\{ \left(\frac{1}{n} \right) + 3 \right\} u_m}{R} \right]^n \quad (5.2)$$

乱流の場合には式(5.3)の Fanning の式を用い、この管摩擦係数 f の決定には式(5.4)、(5.5)にしめす Dodge-Metzner の式が多く用いられる⁽⁶⁰⁾。

$$\Delta P = f \left(\frac{\rho u_m^2}{2} \right) \left(\frac{L}{D} \right) \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{2.0}{n^{0.75}} \log_{10} \left\{ Re^* f^{1-\frac{n}{2}} \right\} - \left\{ \frac{0.2}{n^{1.2}} + \frac{1.2}{n^{0.75}} \left(1 - \frac{n}{2} \right) \right\} \quad (5.4)$$

$$Re^* = \frac{\rho u_m^{2-n} D^n}{\left[8^{n-1} \left\{ \frac{3n+1}{4n} \right\}^n K \right]} \quad (5.5)$$

5.3 結果と考察

5.3.1 温度が流動特性に及ぼす影響

予備実験として、100、200、300℃で水とバイオマスの圧力損失を測定した結果を図5.2に示す。

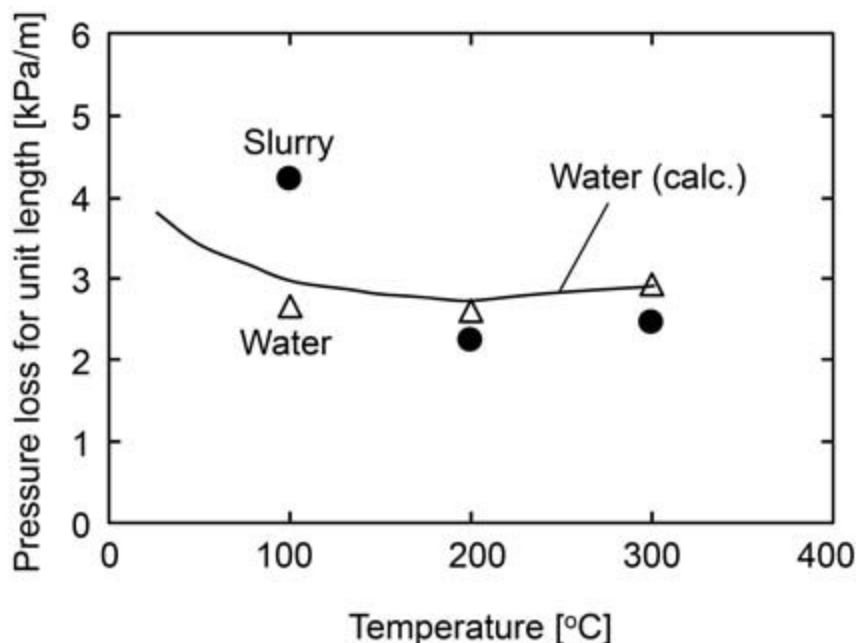


図 5.2 各温度における単位長さ圧力損失の値 (0.97 kg-water/kg)

流量は 300 cm³/min 一定とし、スラリーには 0.97 kg/kg の含水率のものを用いた。水の単位長さ当り圧力損失の測定値は水の物性値を用いて計算した圧力損失⁽⁶¹⁾とよく一致している。このことから、本研究の測定値の妥当性が確認できる。200℃以上では、鶏糞と水の圧力損失はほぼ同じ値を示している。このことから、鶏糞スラリーは高温では水とほぼ同じ流動特性を示すことがわかる。バイオマスを水熱条件下に置くと、細胞構造の破壊などによって液状化が進行し、流動性が高まることが知られており⁽⁶²⁾、このことは鶏糞においても成立する。200℃では十分に液状化が進行して、ほぼ水として扱えると考えられる。よって、これ以降、200℃以下で詳細な測定を行った。

図 5.3-5.5 にそれぞれ流量が 100, 150, 200 cm³/min の場合の単位長さ当り圧力損失に及ぼす温度の影響を示す。スラリーの含水率は 0.97 kg/kg である。どちらの場合においても、温度とともに鶏糞スラリーの圧力損失は大きく低下し、200℃でほぼ水の値と一致している。

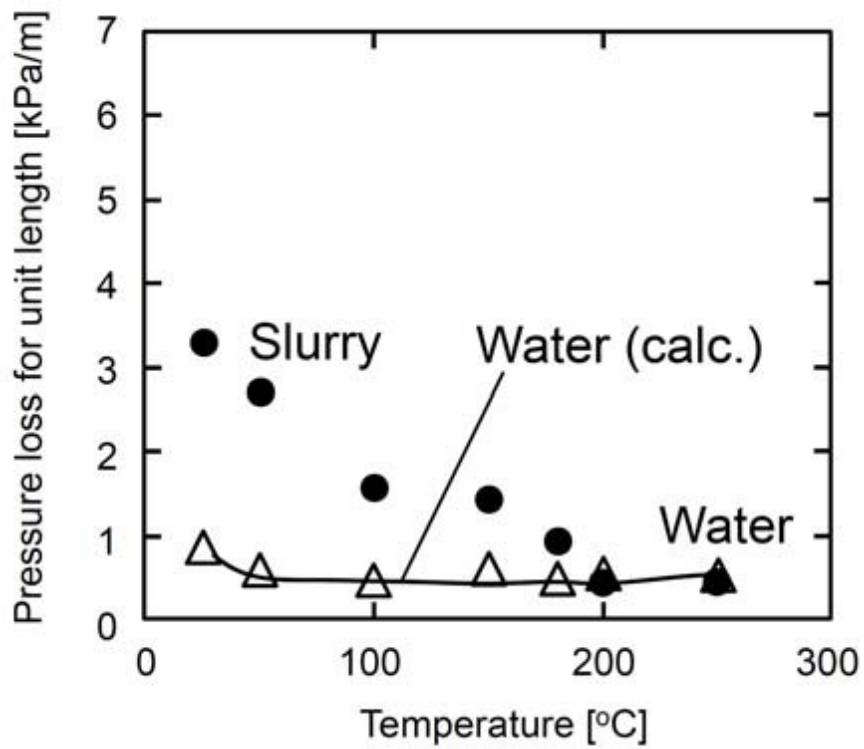


図 5.3 温度が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.97 kg-water/kg, 100 cm³/min)

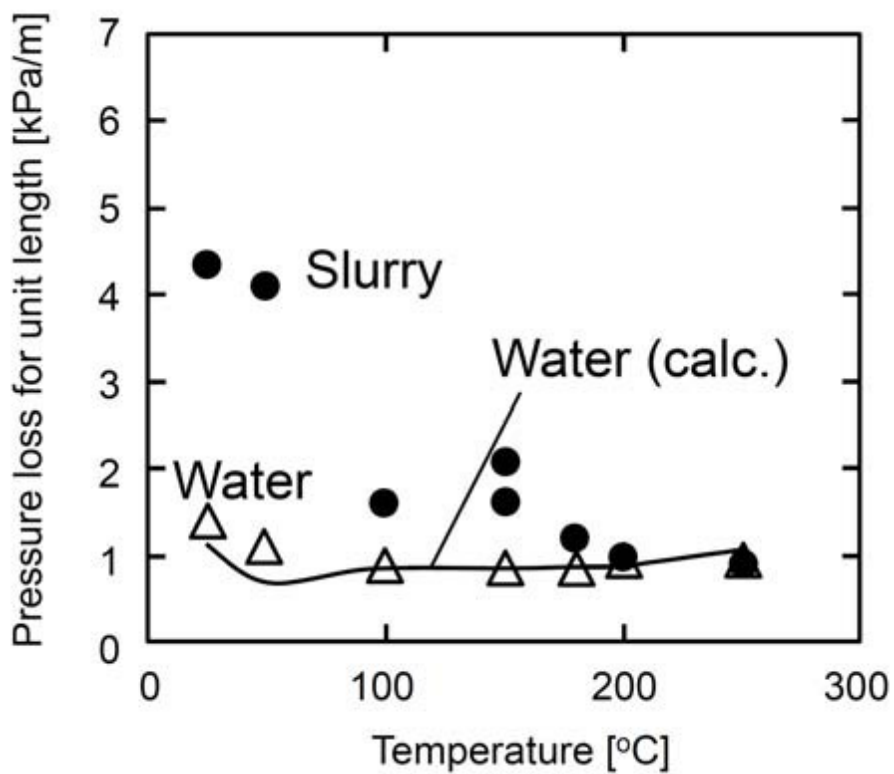


図 5.4 温度が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.97 kg-water/kg, 150 cm³/min)

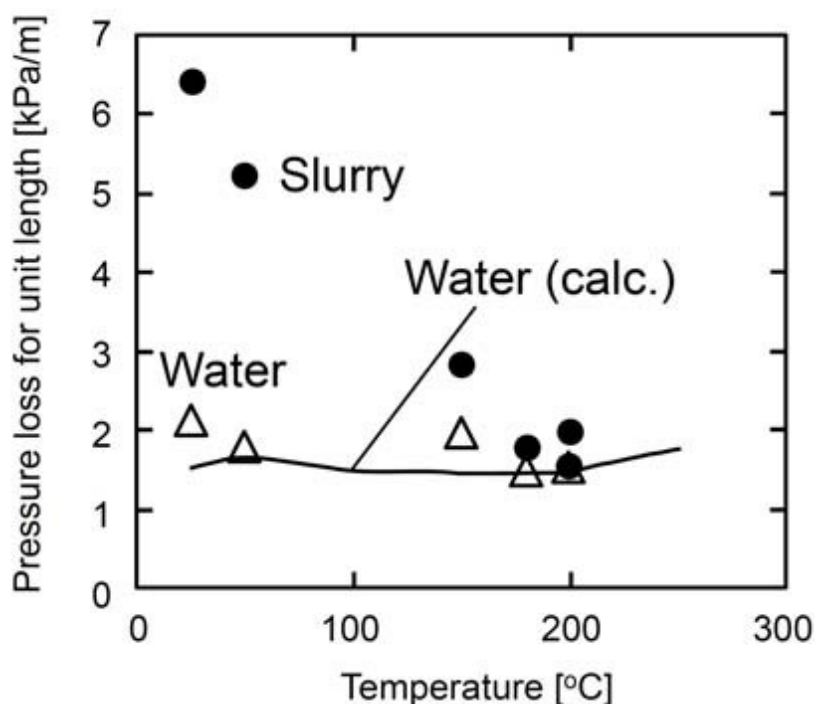


図 5.5 温度が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.97 kg-water/kg, 200 cm³/min)

図 5.6 には含水率 0.95 kg/kg のスラリーについて 150 cm³/min の流量のときの単位長さ当り圧力損失に及ぼす温度の影響を示す。圧力損失の値は含水率 0.97 kg/kg の場合と比較してあきらかに大きくなっており、これは、既往の研究で確認された鶏糞濃度の増加と共に粘性係数が増加する傾向と一致している。このような少量の鶏糞濃度の変化に伴う大きな粘性係数の変化はバイオマススラリーでは珍しくなく、バイオマス成分同士の相互作用が、濃度の 1 次ではなく、より高次の関数でも進むためと考えられる。このことは、化学反応においても複数の分子間の反応次数が高くなることと同様の機構で理解できる。スラリーの含水率が低いほど圧力損失は大きい、その値は温度と共に減少し、いずれの流速でも 200 °C ではほぼ水の値と一致している。

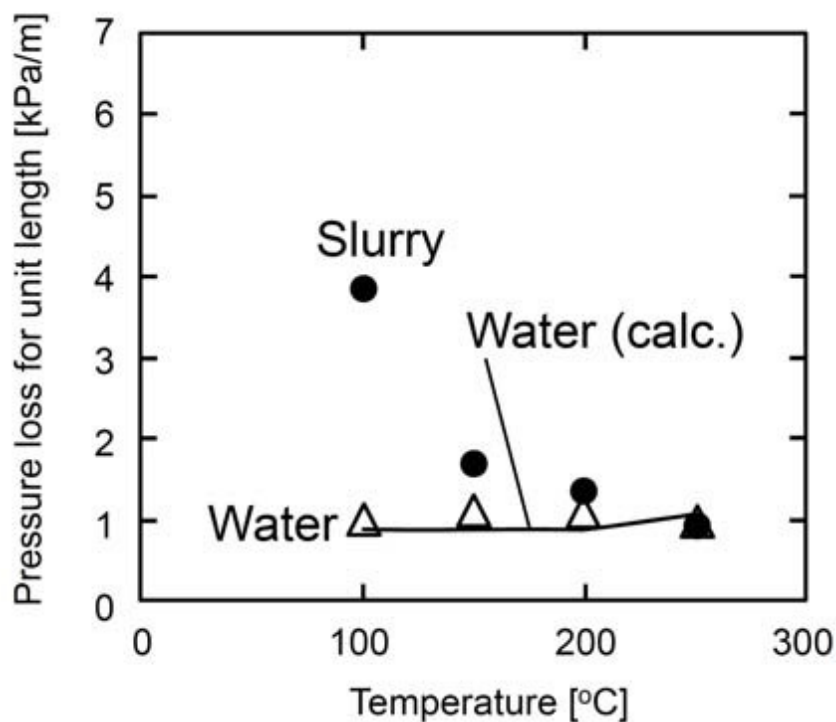


図 5.6 温度が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.95 kg-water/kg, 150 cm³/min)

5.3.2 単位長さ当たり圧力損失に及ぼす流量の影響

図 5.7、5.8 にそれぞれ含水率が 0.97, 0.95 kg/kg の場合の、体積流量を変化させた場合の単位長さ当たり圧力損失の変化を示す。0.97 kg/kg の場合には、単位長さ当たりの圧力損失は、温度が低い場合には流量に比例して直線の増加を示すが、200°C 以上では、直線からのずれが確認される。0.95 kg/kg の場合には、いずれも単位長さ当たりの圧力損失はほぼ流量に比例する。このことから、直線で表される部分では層流となっており、直線からずれる部分は乱流となっていると考えるのが妥当である。このことは、流量が小さいところ、粘性係数が大きいところでは層流となるという一般的な知見に合致する物である。なお、後に決定する見かけ粘度を用いたレイノルズ数からもこの仮定が妥当であることは確認している。

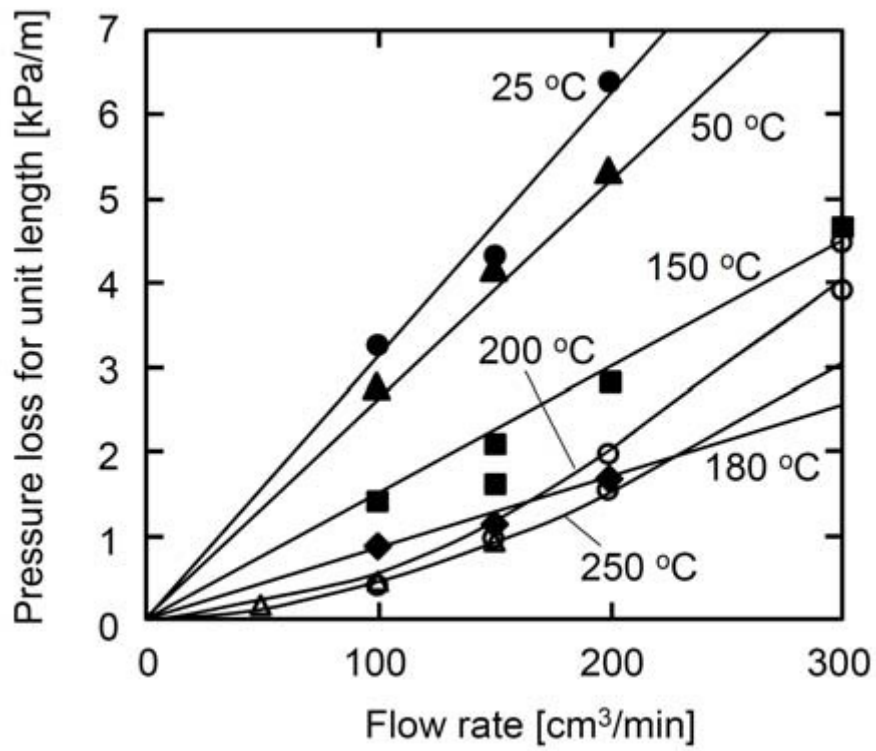


図 5.7 流量が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.97 kg-water/kg)

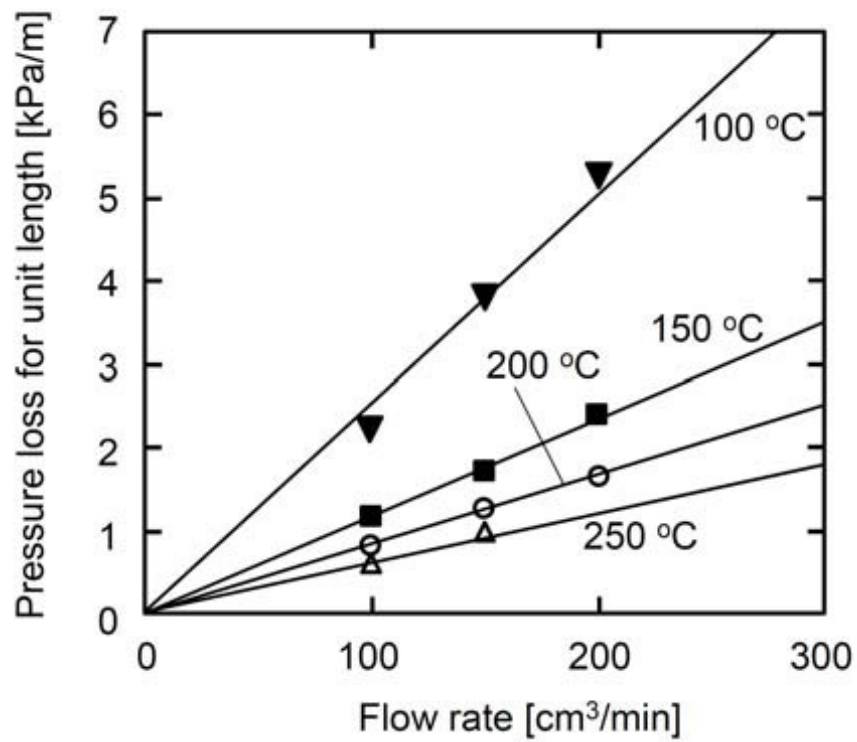


図 5.8 流量が単位長さ圧力損失に及ぼす影響 (0.95 kg-water/kg)

5.3.3 べき乗則パラメータの決定

流れが層流の場合には式(5.2)を、流れが乱流の場合には、式(5.3)-(5.5)を適用して、実験結果を再現するように n を決定した結果を図5.9、5.10に示す。いずれの場合においても、 n はほぼ1となり、今回の実験条件においては、鶏糞スラリーはニュートン流体と見なすことができることが確認された。1と置いたときの誤差は、最大でも20%であり、化学工学的な実用上、ニュートン流体とにおいて大きな問題はないと判断できる。筆者は第4章において回転粘度計を用いて鶏糞スラリーの流動特性を測定し、見かけ粘度が剪断速度に対して変化する非ニュートン性を確認している。今回得られた結果は、一見、この結果と矛盾するように見えるが、これは、測定した剪断速度の範囲が異なっていることが理由であると考えられる。回転粘度計で測定することができた剪断速度範囲は0.3~30 /sの範囲で、数10~数100mPa·sの見かけ粘度であった⁽⁶³⁾のに対して、今回の管内流れにおいては、半径1.5 mmの管内を、100 cm³/minの場合で平均速度0.24 m/s、300 cm³/minの場合で平均流速0.71 m/sで鶏糞スラリーを流しており、平均速度を半径で割って剪断速度を見積っても、160~470 /sとなり、一桁高い剪断速度となっている。このことは、バイオマススラリーを扱う上で重要な知見であり、剪断速度率に応じて、バイオマススラリーの挙動が大きく変わり、適切な剪断速度域での測定を行うことが重要であることと、高い剪断速度域においては、比較的単純なニュートン流体として取扱が可能であることを示すものである。

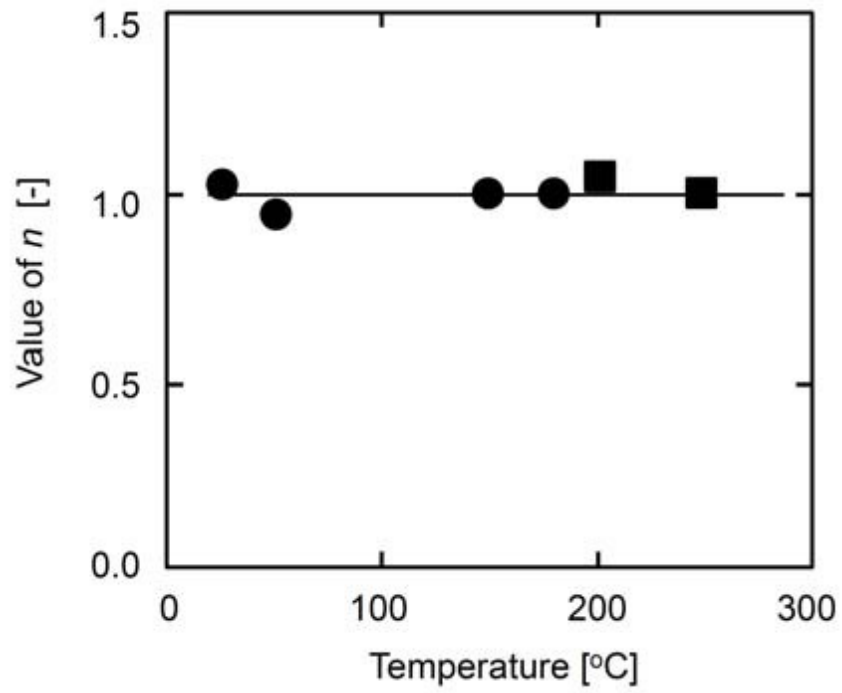


図 5.9 それぞれの温度における n の値 (0.97 kg-water/kg)

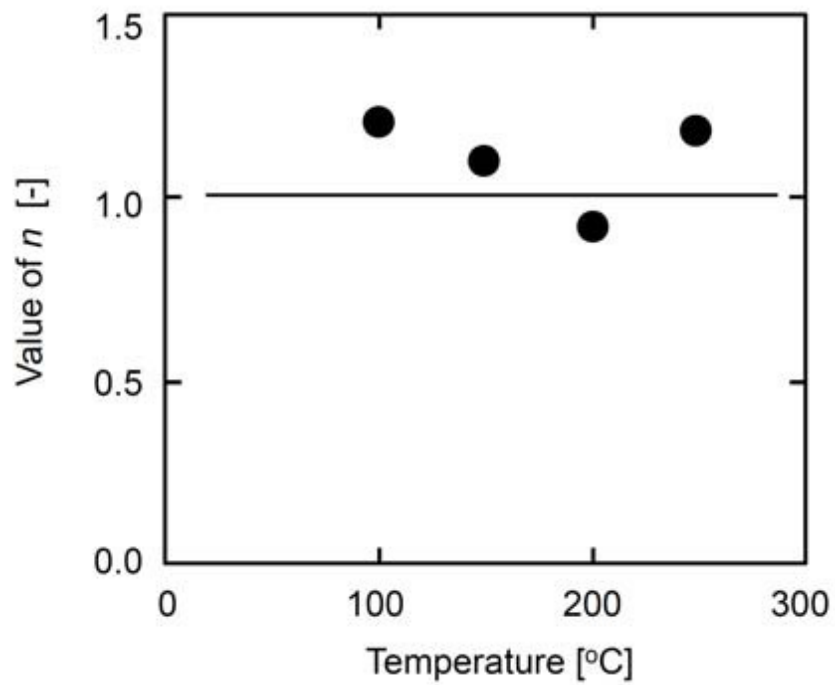


図 5.10 それぞれの温度における n の値 (0.95 kg-water/kg)

層流の場合と乱流の含水率が 0.97kg/kg の場合には 200 °C 以上の場合のみ乱流となり、180 °C 以下では層流となることを踏まえてパラメータを決定しているにもかかわらず、全ての温度域において n の値が 1 となっていることから、この剪断速度域では鶏糞スラリーはニュートン流体として振舞っている物と考えられる。水の場合には、今回の条件ではどの温度でも乱流となることが確認されており、鶏糞が重量分立で 0.03 kg/kg 添加されただけで、流れの状況が大きく変化することが確認された。

今回の測定条件においては、鶏糞スラリーはニュートン流体として取り扱えることが確認できたので、 n は 1 に固定して K の値を最小二乗法で決定した。この場合、 K は見かけ粘度に相当する。決定した K の値を図 5.11、5.12 に示す。見かけ粘度の値は、温度とともに低下し、水の粘性係数⁽⁶⁴⁾に近づいている。高温では、鶏糞を構成する成分の可溶化も進行するために、粘性係数が低下し、最終的には水の粘性係数に近づく物と考えられ、加藤と松村が液状化によってバイオマススラリーの粘性係数が低下することを確認している⁽⁵⁷⁾のと同じ機構によるものと考えられる。今回用いた試料では、見かけ粘度の値は 300°C 以上ではほぼ水の値と一致しており、この温度以上では、スラリーの圧力損失は、水の圧力損失とほぼ一致する。これは、5.3.1 節の結果とも一致する。

なお、低温度域で液状化が進行していない場合の挙動についても、鶏糞には水溶性の成分、繊維分などが含まれているために、粒子の懸濁系としての取り扱いが難しいと考えられる。その中における粒子成分のみの影響については、Einstein の式でその効果が表されることは以前報告している⁽⁶⁵⁾。

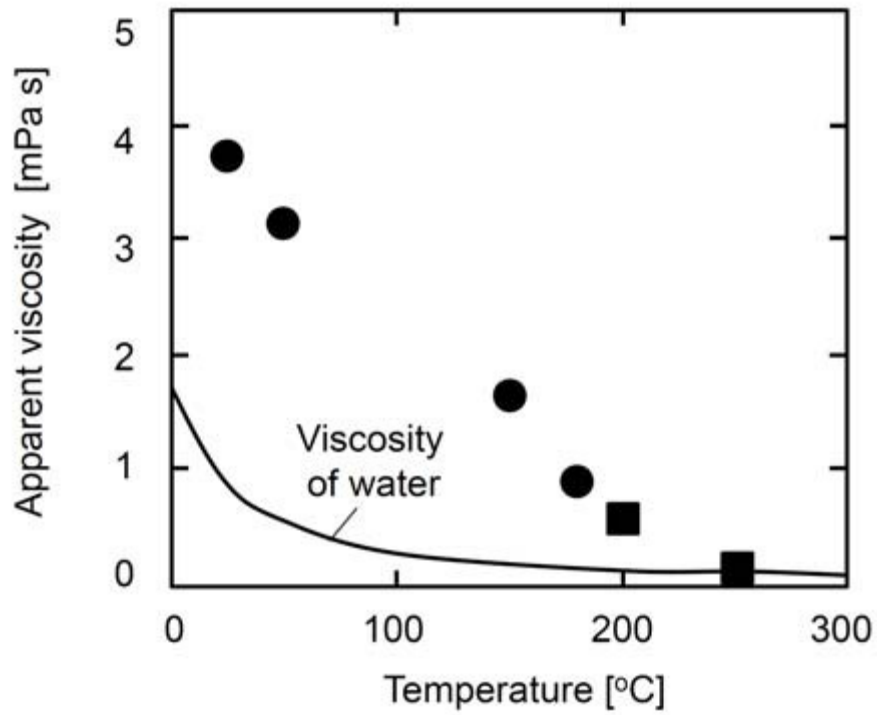


図 5.11 スラリーのみかけ粘度と温度の関係 (0.97 kg-water/kg).

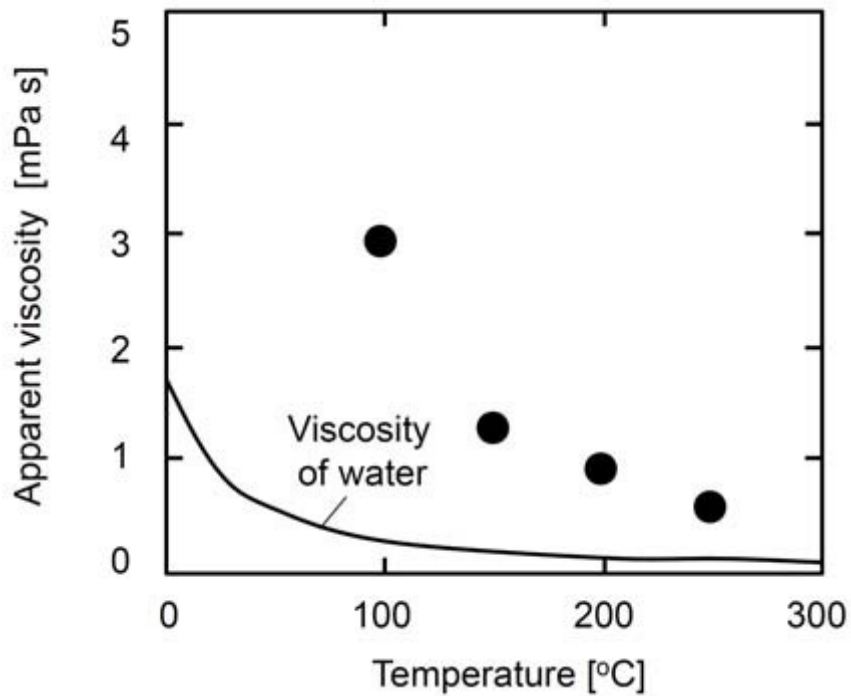


図 5.12 スラリーのみかけ粘度と温度の関係 (0.95 kg-water/kg)

5.4 結言

本研究では、活性炭懸濁バイオマススラリーの高温高圧での流動特性を確認するために、スラリーが管内を流れるときの圧力損失を測定し、べき乗則モデルで整理することを試みた。その結果、以下の知見を得た。

1. 高温高圧条件下での管内流動圧力損失からバイオマススラリーの流動特性を決定することができた。本研究で用いられた手法は工業的に広く用いられているべき乗則モデルを用いた物であり、鶏糞以外のバイオマススラリーだけでなく、工業的に使われている様々な流体に適用可能である。
2. 高い剪断速度域においては、バイオマススラリーはニュートン流体として取り扱うことが出来る。これは、これまでに低いせん断速度域で確認されていた非ニュートン流体としての挙動と異なる物であり、バイオマススラリーの流動特性を確認する時には、剪断速度域を考慮して行うことが必要である。
3. 見かけ粘度は温度とともに低下し、水の粘性係数に近づく。今回用いた濃度では、300℃以上では、水として圧力損失を計算してよい。

第 6 章

高温高圧環境下における触媒懸濁スラリーの伝熱特性

本章では、高温高圧という環境において、触媒を懸濁させたスラリーがどのような伝熱特性を示すのかを確認して、分析、考察を行い相関式により、スラリーの熱伝達率を推算することを目的としている。他の章でも同様であるが、高温高圧の環境は密閉された空間であり、外からの観測を容易には受け付けられない環境となっている。このような環境で物性値が不明なスラリーを反応させた場合、これまでの方法では水の伝熱特性の値を基として、常圧においてのスラリーと水の物性の差異から経験によって値を補完し、計算を成立させてきた。本章では、二重管式熱交換器で直接測定された温度を基に高圧内管側のスラリーの伝熱特性を求めていく。

6.1 緒言

高温高圧環境下でのバイオマススラリーの伝熱特性について、これまで理論的な解明はされておらず、ひろく用いられる式なども提案されていない。そこで、本論文では過去の研究や理論を基に高温高圧という環境においてのバイオマススラリーの伝熱特性の測定方法を確立し相関式としてまとめることを目的としている。

6.2 実験

6.2.1 実験装置

本研究に用いた実験装置を図 6.1 に示す。温度の測定を行う試験区間は内管の内径 3 mm、外径 4 mm、外管の内径 5 mm、外径 10 mm、長さ 628 mm、の二重管式熱交換器であり、SUS316 のものを用いた。熱交換器は並流式の熱交換を行う方式として、内管と外管のそれぞれに入口側と出口側に温度を測定するための熱電対と圧力を測定するための圧力変換器を取付けている。実験の実施前にピストンポンプに成分を調整した鶏糞スラリーを充填しておき、充填したスラリーをスターラで攪拌して、ポンプ内で均一にしておく。

高圧ポンプを運転し、装置内に水を循環、設定圧力と設定温度が安定したところで、水を鶏糞スラリーに切り替える。その後、圧力・温度が安定した値を測定値とした。温度は内管、外管ともに予熱器によって調節し、圧力の調整は冷却用クーラーのあとに設置されている背圧弁で行う。使用原料には採卵鶏の鶏糞を用い、濃度を水に対して1%~5%に調整、反応を活性化させる触媒として椰子殻活性炭を混ぜ、濃度を0~1%で調整したものをバイオマススラリーとして用いた実験条件を表6.1に示す。

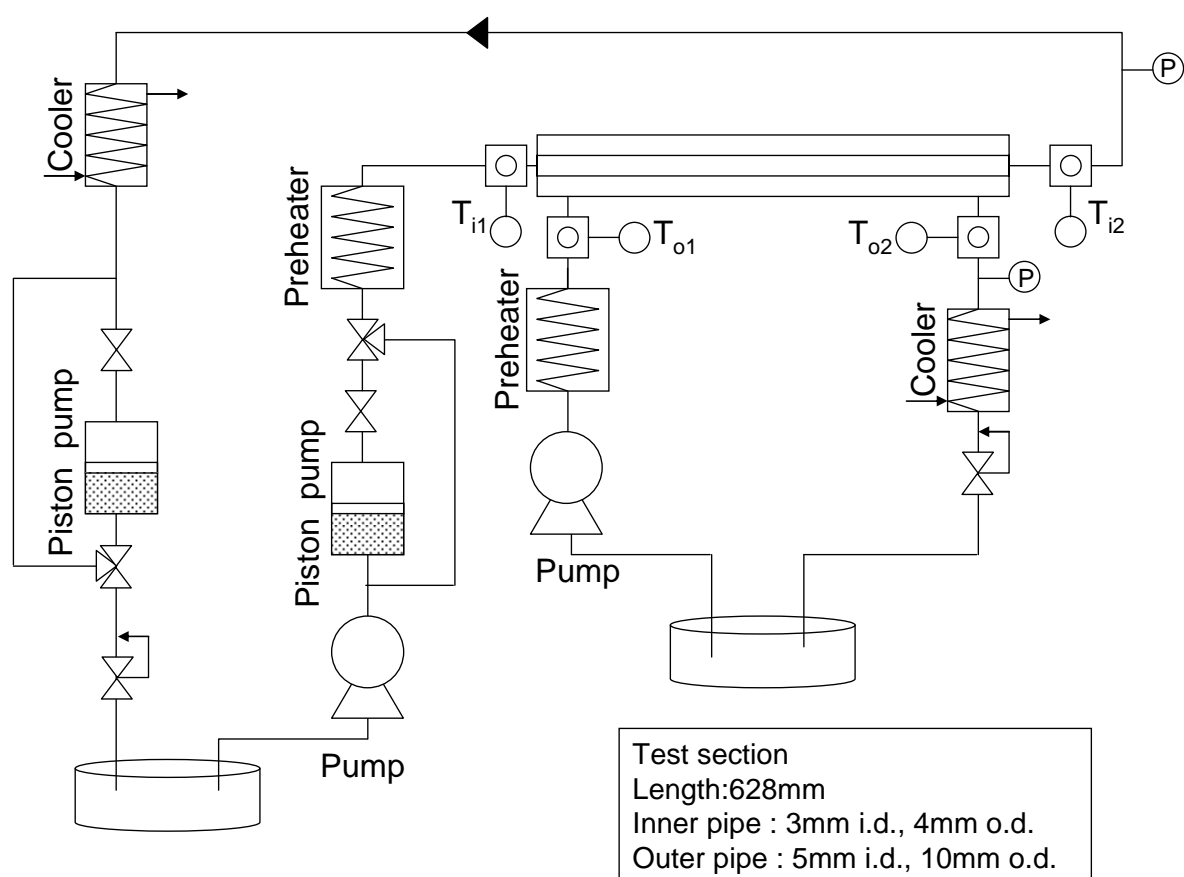


図 6 . 1 実験装置

表 6.1 実験条件

	Inner pipe	Outer pipe
Flow Volume [mL/min]	100,200,300	100,200,300
Entrance temperature [°C]	200	180
Pressure [MPa]	5	5
Fluid	chicken manure	water
Water content [kg-water /kg-slurry without a.c.]	0.95,0.97,0.99	
a.c. content [kg-a.c. /kg-total slurry]	0,0.005,0.01	

a. c. : Activated carbon

6.2.2 測定誤差の評価

予備実験として、実験に用いる熱交換器を使って、従来の熱伝達式と既知である水の物性値を用いて推算・比較を行った。実験条件として内管の温度を 200°C、外管の温度を 180°C に設定し、内管・外管共に圧力を 5MPa、流量を 100~300cm³/min の間で可変させ、温度の変化量の測定を行った。図 6.2 は熱交換を推算するために用いられた計算モデルを示している。

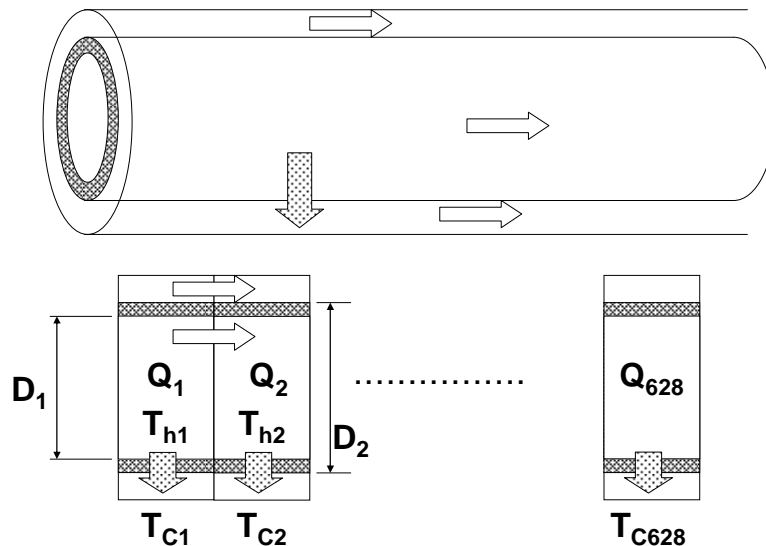


図 6.2 計算モデル

本計算モデルは、熱交換器を長さ方向に 1 mm の小さなセクションに分割している。最初に内管と外管の入口側の設定温度を初期値として設定、物性

値は温度に対応した水の物性値を蒸気表の値を参考にして算出し、初期セクションの交換熱量 Q_1 を式 (6.3) を用いて求める。求められた Q_1 の値からその領域での温度の変化を推算して、その結果を第2セクションの入口温度として仮定する。物性値はセクションごとの温度変化に合わせて計算をし直す。これらの計算を繰り返して、最終領域の交換熱量である Q_{628} まで同様の計算を行った。また、熱交換器での推算総交換熱量は Q_1 から Q_{628} までの合計によって求めることができる。熱伝達の式ではセクションの設定温度における水の物性値の基づいて求められたレイノルズ数とプラントル数を使用しヌッセルト数を計算した。今回の実験の範囲ではレイノルズ数が 13,000 近傍となり、乱流域となるので内管の式である式 (6.1) ⁽⁶⁶⁾ を用い、外管側には式 (6.2) ⁽⁶⁷⁾ を用いた。

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \quad (6.1)$$

$$Nu = 0.0142 \left(\frac{D_3}{D_2} \right)^{0.53} Re^{0.8} Pr^{0.53} \quad (6.2)$$

$$Q = C_p w (T_{hm} - T_{cn}) \quad (6.3)$$

6.2.3 スラリーへの伝熱量の決定方法

熱伝達によるスラリーの温度変化を測定することはできるが、スラリーの熱物性が知られている場合を除き、この温度変化から伝達される熱量を求めることが出来ない。そこで我々は二重熱交換器における外管を流れる水の温度変化に基づいて熱収支を計算することによって伝達される熱量を決定する方法を用いることとした。この方法では、熱交換器の断熱が十分なされていることの確認が不可欠である。質量流量 w の水の温度を T_{cn} から T_{hn} まで上昇されるのに必要な熱量 Q は式 (6.3) より求められる。式中の C_p は水の定圧比熱であり、蒸気表 ⁽⁶⁸⁾ の値を参照している。

次に、伝達された熱量 Q が決定されたので、式(6.4)より全体の熱量から内管の伝達面積に基づいて、熱伝達率 K_i を求めることが出来ます。また、本式の温度差 ΔT は対数平均温度差を用いた。

$$Q_n = 2\pi r_i K_i \Delta T \quad (6.4)$$

円管の内外に流れる2流体の間で伝熱が起こる場合、伝熱面積が管の内側と外側で異なる。今回は内管内面積を基準とした。熱通過率の式(6.5)より、内管の熱伝達率 h_i を計算する。式(6.5)の A_i は内管の内面積、 A_o は内管の外面積、 λ_t は配管材料の熱伝導率で $16.4 \text{ W/mK}^{(69)}$ とした。

$$K_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i A_i} + \frac{D \ln A_i - \ln A_o}{\lambda_t (A_i - A_o)} + \frac{1}{h_o A_o}} \frac{1}{A_i} \quad (6.5)$$

6.3 結果と考察

6.3.1 実験誤差

図 6.3 に水を使って熱交換を行った交換熱量の測定結果と推算結果の比較を示す。二重熱交換器の外側の流れの温度変化から内側の流れの温度変化へと伝達される熱の値の相対的な最大誤差は 3.4%、平均誤差で 1.6%であった。

測定値と推算値の相対誤差が 1~3%と少なく、推算値よりも測定値の方が高い値を示していることから実験装置の断熱が十分行われていると考えられ、外管に施した断熱材からの放熱については計算する必要が無いと判断できる。また、測定値と推算値の相対平均誤差は 1.6%であり、内管側に物性が不明な鶏糞スラリーを流した場合でも外管側の水の計算及び交換熱量は同様の精度で得られ、外管の結果に基づき求められる内管側の鶏糞スラリーの物性値も同程度の精度で得られると考えられる。

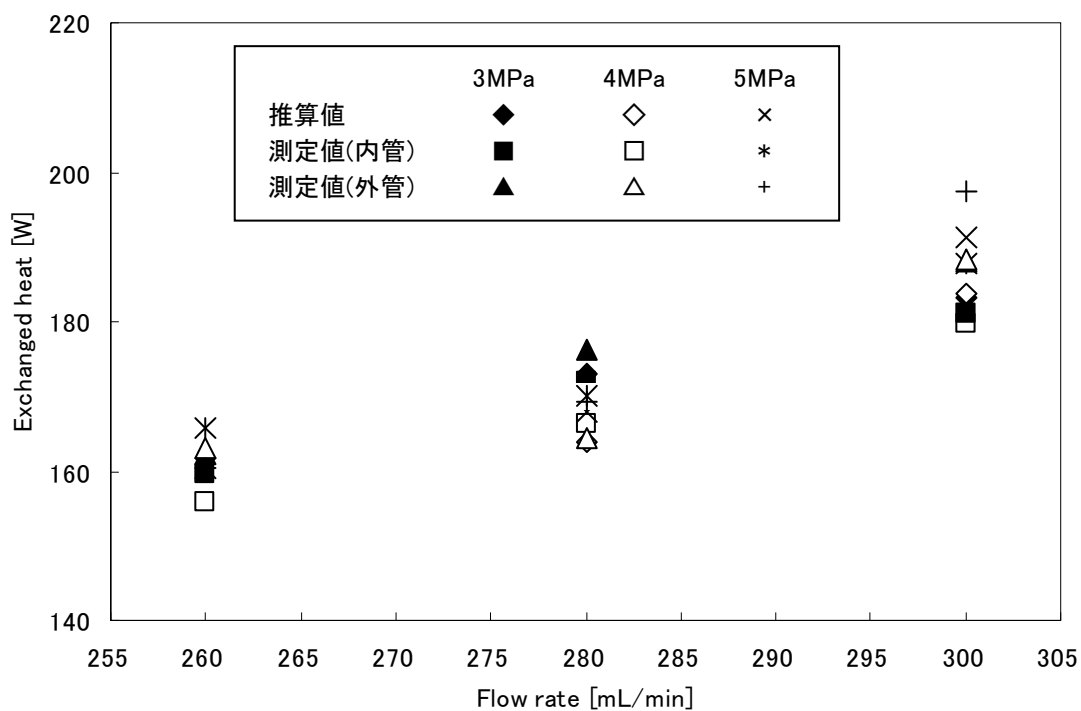


図 6.3 熱量の計算値と測定値の比較のグラフ

6.3.2 スラリーの熱伝達率

得られたスラリーの熱伝達率を図 6.4～6.6 に示す。熱伝達率は流量に比例して増加している。また、含水率の増加とともに熱伝達率が増加し、水の場合の推算値に近づく。同様の傾向は活性炭触媒の添加に伴う含水率の低下についても見られ、触媒濃度の増加とともに熱伝達率が減少する。なお、図中には水の乱流と層流の場合の値を参考として表示している。

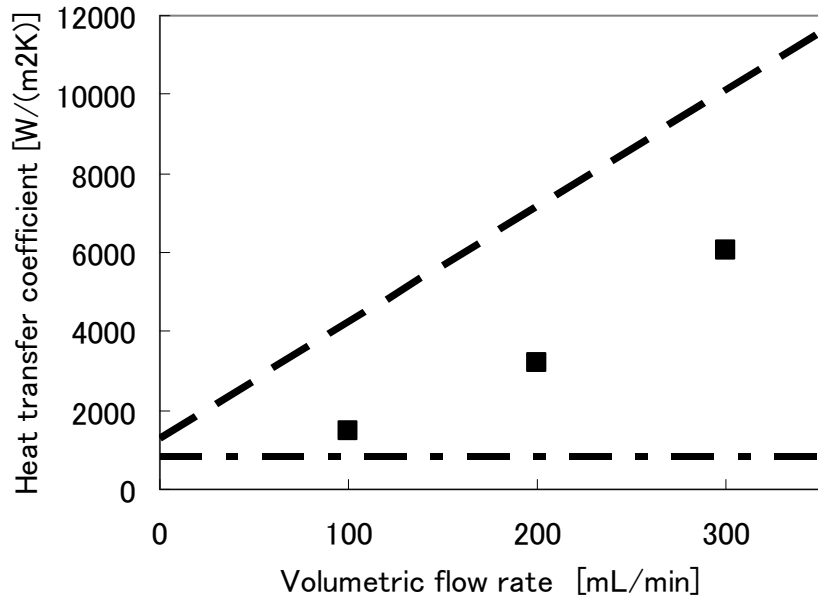


図 6.4 流量が熱伝達率に及ぼす影響

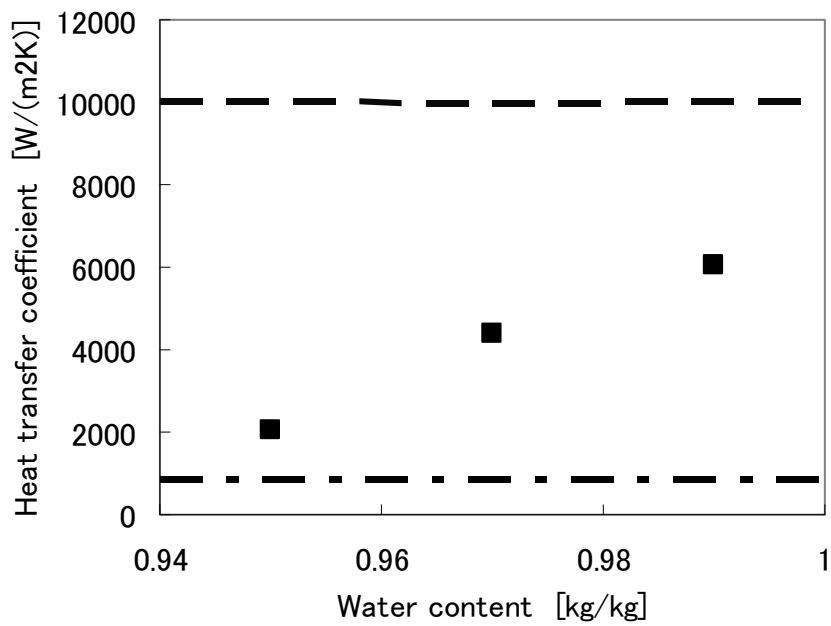


図 6.5 含水率が熱伝達率に及ぼす影響

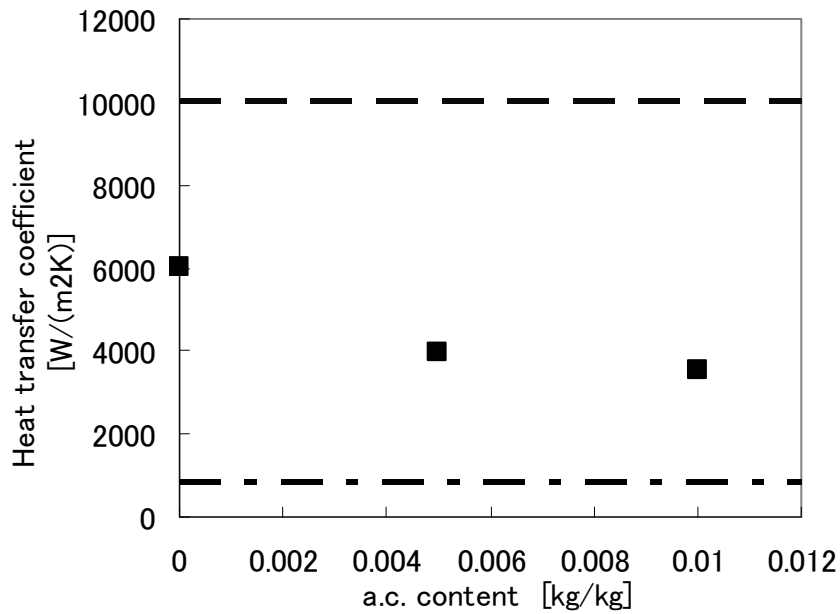


図 6.6 活性炭濃度が熱伝達率に及ぼす影響

6.3.3 みかけ粘性率

管内流れにおける流体の伝熱特性は層流か乱流かによって挙動が異なることが知られており、ヌッセルト数は層流の場合は粘性の影響を受けずに一定であり、乱流の場合は Dittus-Boelter の式 (6.1) によって表される。本実験では同条件で流した水のレイノルズ数が 13,000 近傍で十分に大きかったこと、熱伝達率の傾向が水の乱流条件により近いことから、式 (6.1) を採用、ヌッセルト数の定義式 (6.6) と求められた熱伝達率からヌッセルト数とみかけ粘性率を求めた。 h_i には測定値である熱伝達率 [W/(m²k)] を、 L には代表長さ [m] を代入し、 λ_f は流体の熱伝導率 [W/(mk)] を示す。

$$Nu = \frac{h_i \cdot L}{\lambda_f} \quad (6.6)$$

実験結果から得られた熱伝達率より、ヌッセルト数を求めた。水とスラリーの物性値との違いは粘性率に拠る割合が多いと考え、実験で得られたヌッセルト数と水の物性を用いて粘性率のみを変えて同様のヌッセルト数となる粘性率を求め、実験により得られたスラリーのみかけ粘性率として決定

した。得られたみかけ粘性率を図 6.7～6.9 に示す。熱交換器の設計には、流体の熱伝達率がわかっている必要がある。一般的にスラリー流体ではなんらかの成分が含まれることにより粘度が増加し、非ニュートン流体の特徴を示す。スラリーに対する推算式も提案されているが、その多くは特定が難しい物性を必要とする。よって本研究では、スラリーの熱伝達率を直接推算対象とせず、物性のわかっている水の伝熱特性を基準にスラリーの熱伝達率を導く手法を採用する。スラリーにおいて水と大きく異なるのはその粘性率であるので比熱、密度は水と等しいとし、水からの挙動のずれをすべて粘度の影響として取り扱う。

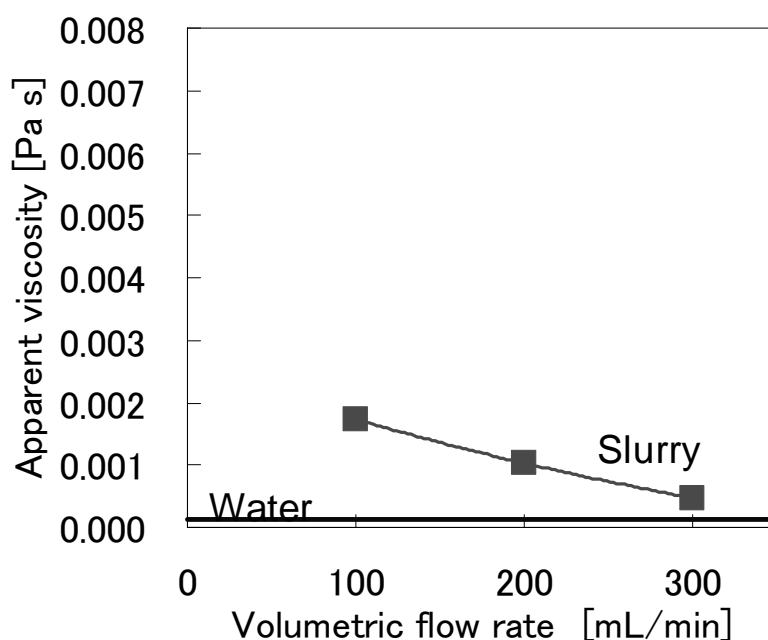


図 6.7 流量が粘度に及ぼす影響

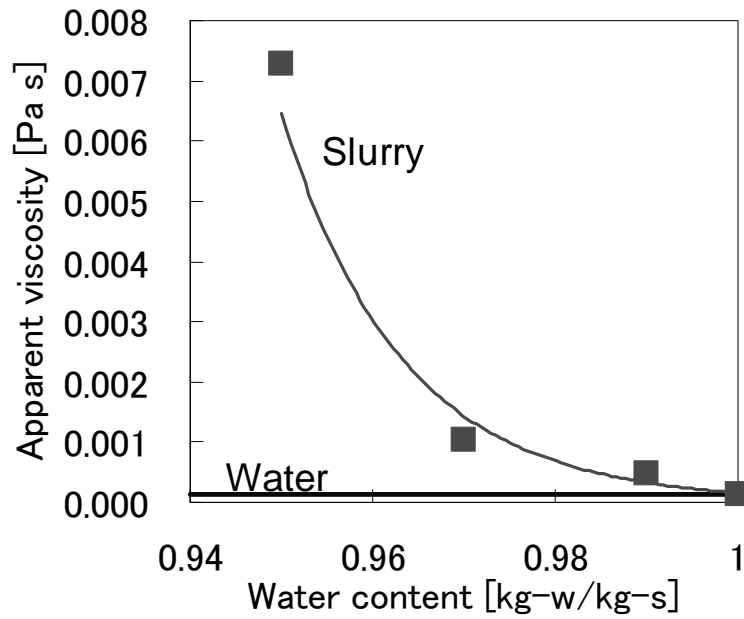


図 6.8 含水率が粘度に及ぼす影響

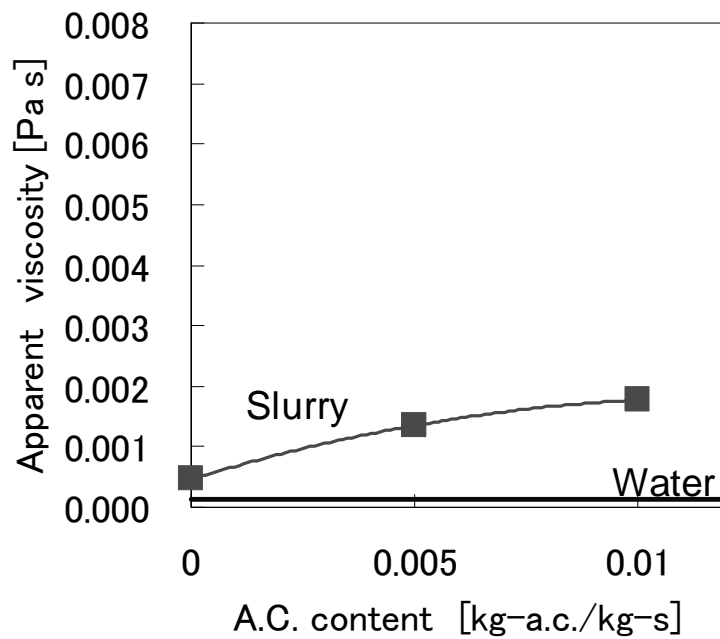


図 6.9 活性炭濃度が粘度に及ぼす影響

6.3.4 プラントル数の検討

前述した方法により測定値のみかけ粘度を求めたので、これに対応するレイノルズ数やプラントル数を決定した。図 6.10～6.12 にレイノルズ数のグラフを示す。鶏糞スラリー流体のレイノルズ数は同条件の水に比べ大きく低

下する。また、鶏糞の濃度や触媒の濃度がレイノルズ数に影響を与える。また、図 6.13～6.15 にプラントル数の変化を示す。流量の増加とともにプラントル数が低下するが、スラリー成分の増加に合わせて値が大きく増加する。図 6.13～6.15 で示された変化は鶏糞、触媒の添加によりみかけ粘度が増加しているのが妥当である。

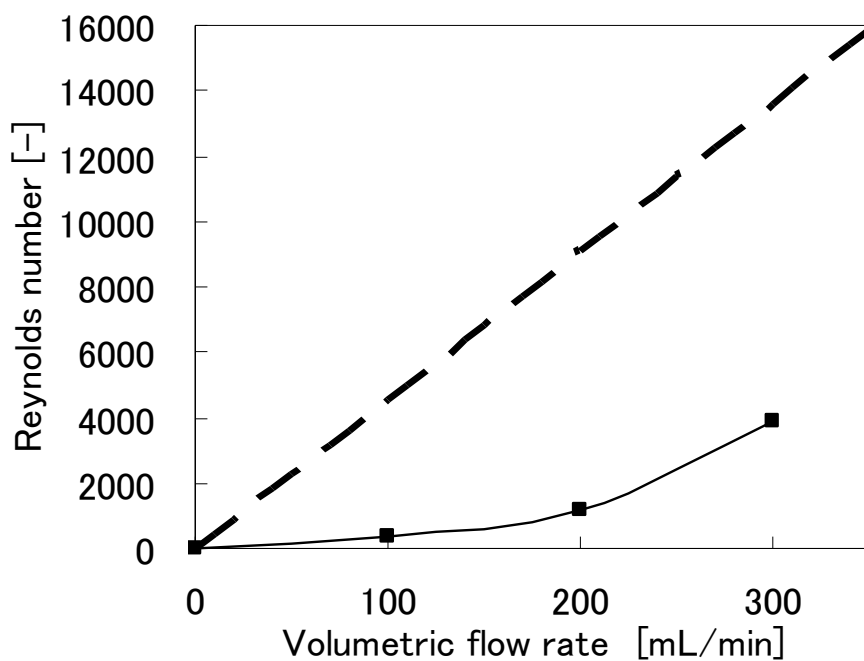


図 6.10 流量がレイノルズ数に及ぼす影響

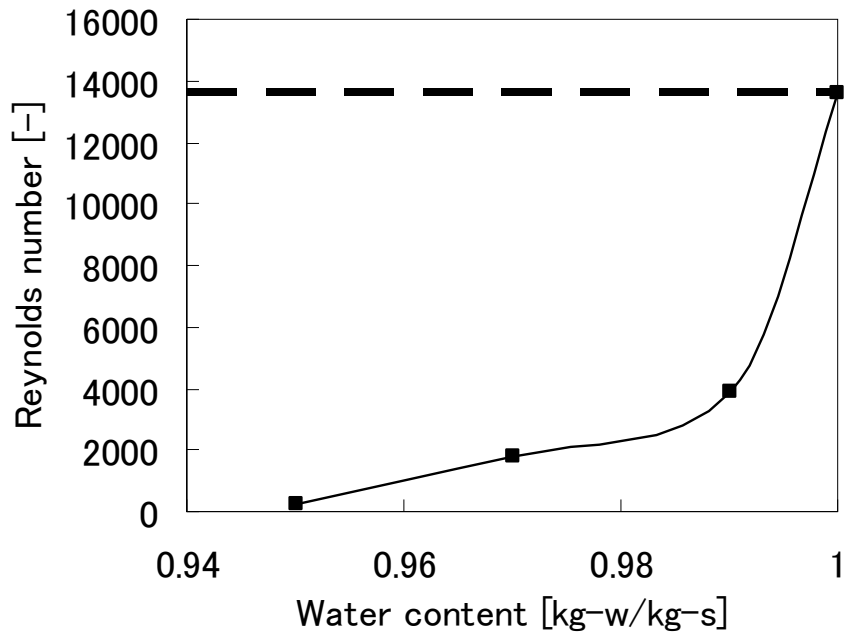


図 6.11 含水率がレイノルズ数に及ぼす影響

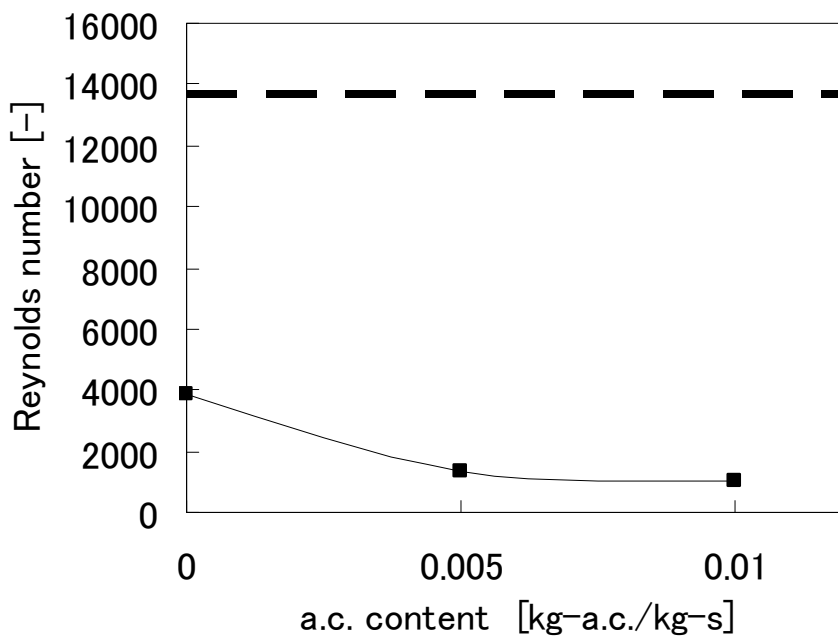


図 6.12 活性炭濃度がレイノルズ数に及ぼす影響

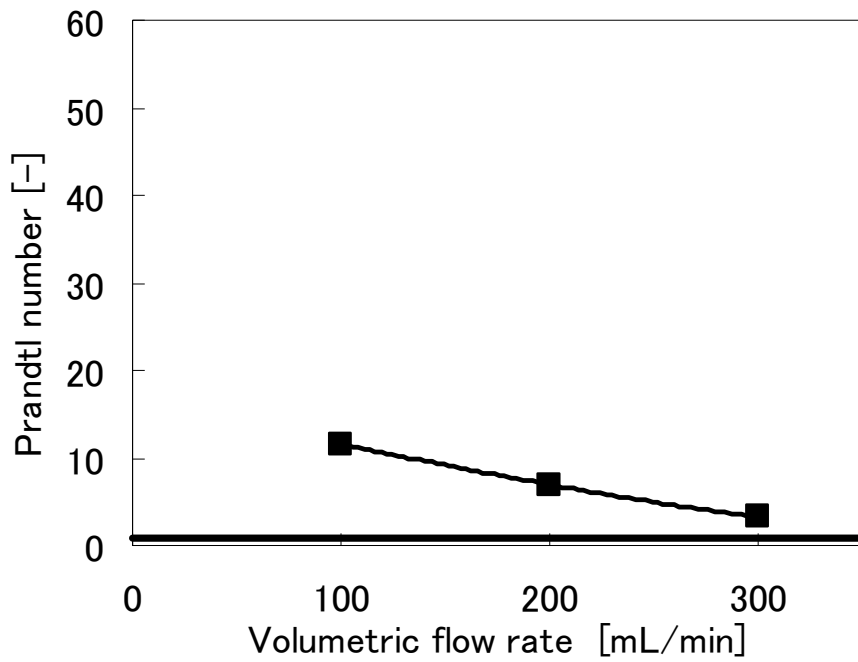


図 6.13 流量がプラントル数に及ぼす影響

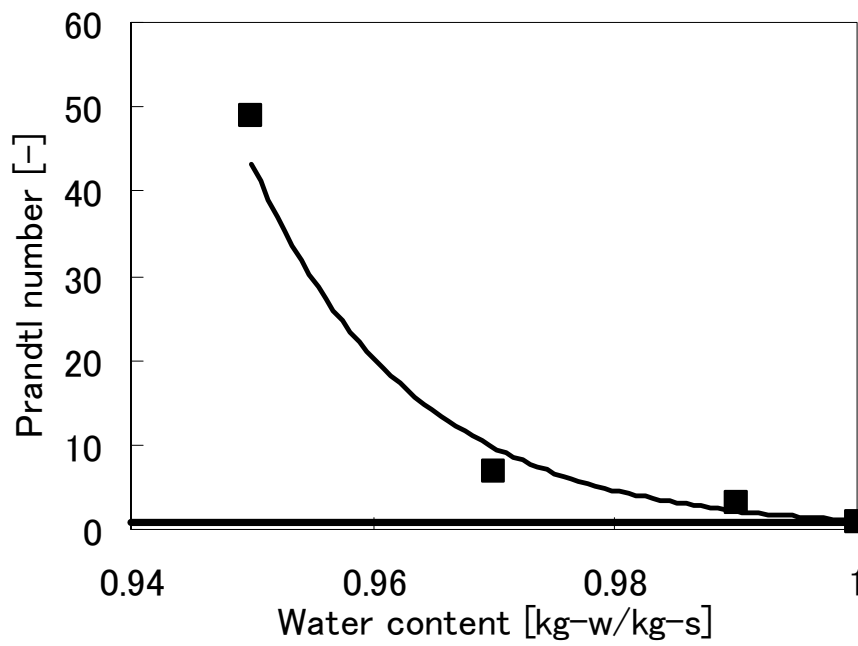


図 6.14 含水率がプラントル数に及ぼす影響

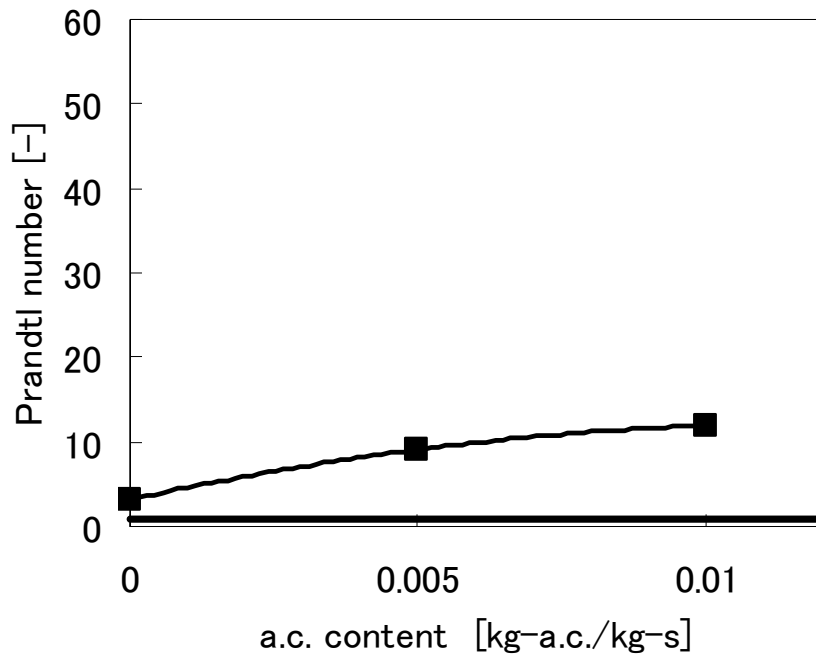


図 6.15 活性炭濃度がプラントル数に及ぼす影響

6.3.5 パリティプロット

6.3.3 みかけ粘性率の検討より、みかけの粘性率がわかればヌッセルト数ならびに熱伝達率が得られることがわかる。ここで、研究に用いる鶏糞スラリーは非ニュートン流体であるので、既往の研究により求められた、せん断速度から粘性率を求める式(6.7)を用いて粘性率と熱伝達率を推算する。

$$\mu = \left[\{a(1-x)^b + c\} \exp\left(\frac{d}{T}\right) + Iw^J \right] \left(\frac{du}{dy} \right)^{e(1-x)^f} \quad (6.7)$$

μ : Apparent viscosity [Pa s], x : Water content [kg/kg]

T : temperature [K], (du/dy) : Shear speed [1/s]

w : Activated carbon concentration [kg/kg]

$a = 243.7$, $b = 3.149$, $c = 2.993 \times 10^{-5}$, $d = 1002$

$I = 305.8$, $J = 2.425$, $e = -0.5417$, $f = -0.2016$

実験で決定したみかけ粘性率を与える代表せん断速度をニュートン流体の壁面せん断速度 $(du/dy)_w$ を用いて整理した所、代表せん断速度は x のみで表され式 (6.8) によって表された。

$$\left(\frac{du}{dy}\right)^* = (-0.323x + 0.321)\left(\frac{du}{dy}\right)_w \quad (6.8)$$

$(du/dy)^*$ はニュートン流体、層流の状態では壁面せん断速度となり、この値は式 (6.9) により得ることができる。式中の R は壁面距離, W は流量を示す。

$$\left(\frac{du}{dy}\right)^* = -\frac{4}{\pi R^3} W \quad (6.9)$$

結果として得られた熱伝達率を推算値とし、実験により得られた熱伝達率を図 6.16 で比較した。今回の実験で求められた熱伝達率の測定値と推算値のパリティプロットを示す。平均誤差は 17.9% 以内となっている。

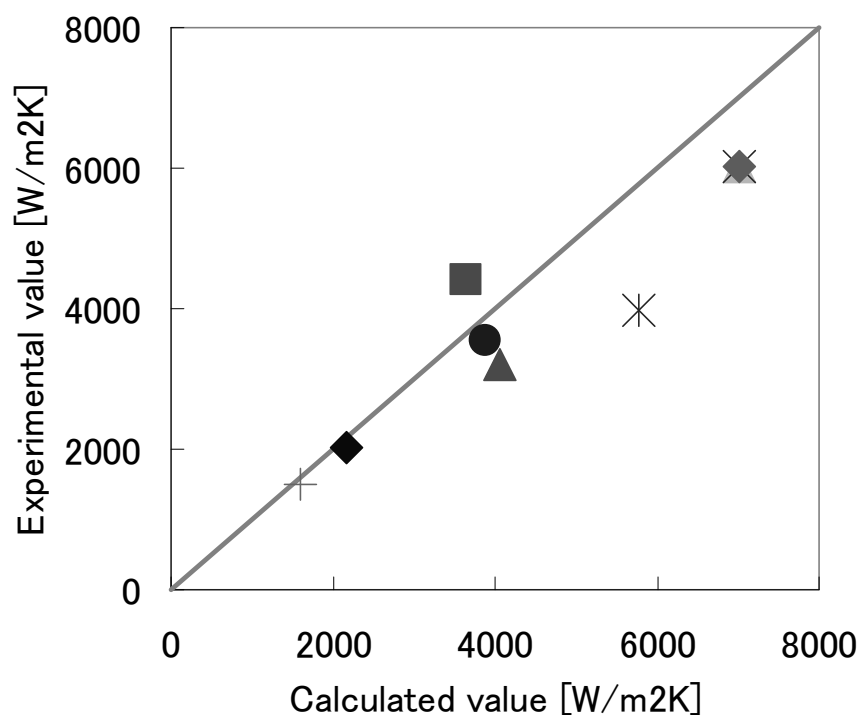


図 6.16 パリティプロット

6.4 結 言

本章では、二重熱交換器による交換熱量の測定を行うことで以下の知見を得ることが出来た。

1. 鶏糞スラリー、触媒の濃度、流量を変化させ、二重熱交換器により熱伝達率を求めた。
2. 水を用いた予備実験によって、装置と計算方法の妥当性を確認した。
3. 鶏糞や触媒をスラリー成分として水に混ぜることで伝熱特性が低下することを確認した。

鶏糞の場合、スラリー成分が 1 w t % 追加されただけで有効レイノルズ数が 1 / 3 . 5 まで低下し、5 w t % 添加時にはその変化が 1 / 5 4 となっており、粘性率や熱伝達係数への影響が大きいことがわかる。本研究で得られた結果や推算式は鶏糞についてのものであるが、その精度から、粘性率にすべての影響を帰する整理法は妥当であり、他のスラリーにも適用できると考えられる。

第 7 章 結言

7.1 研究により得られた知見

高温、高圧の環境を用いることは今後の科学分野の発展に貢献する事ができる技術であると期待されている。特に最近ではバイオマスをエネルギー資源として用いる多くの試みが進められており、その中でも特に水分を多く含む燃焼利用の難しい含水系バイオマスの処理に対して、高温高圧の技術は大変有効であることがわかっている。しかしながら、これら高温高圧の技術はその環境を保持することが難しく、多くの時間やコストが発生してしまう。結果としてこれまで多くの研究は行われているが、常圧下の研究に比べて十分とは言えない。また、高圧の装置はその密閉性のため、内部の観測、確認が容易ではなく閉塞や焼き付きなどの現象が大きな問題となっている。

本研究において行われたバイオマススラリーの流動、伝熱特性の測定は共に測定の難しい物性であり、バイオマススラリー自体も生態由来となるので、その時々の状態や環境により幅広い変化が生じる物質であるため一概に求められた値のみを使用することは間違いが生じる可能性がある。しかし、これまでの経験則による予測に比べればはるかに高精度な指標となる値を得ることが出来るため、今後の機器設計に十分に役立てられると考えられる。

7.2 総合的な考察

- ・高温高圧の環境下においてバイオマススラリーはせん断速度によって性質に大きな差が現れる事がわかった。
- ・低いせん断速度の範囲では非ニュートン流体の特性を示し、早いせん断速度ではニュートン流体の特性を示す。この結果は常圧環境下で研究されてきた一般的な非ニュートン性流体の流動特性と非常によく似通った結果となっている。
- ・バイオマススラリーの伝熱特性は水に比べて悪く、例え混入量が少量であっても大幅に悪くなることが確認された。

7.3 今後の展望について

本研究における研究結果をまとめることで、流動特性並びに伝熱特性を測定する装置の構想として図 7.1 に示すような装置としてシステムの構成を考えることができ、オンサイトで幅広いバイオマススラリーの流動特性を測定する装置として役立てることができると考えられる。

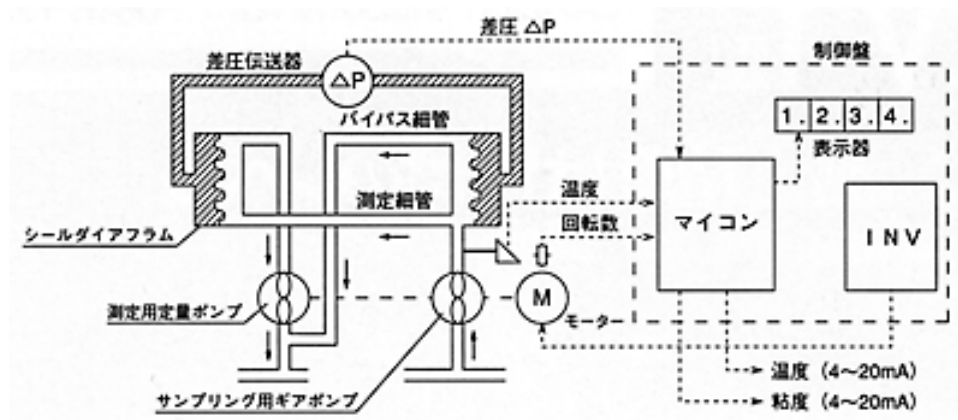


図 7.1 流動特性計測システム

参考文献

第1章

- (1) 高圧ガス保安協会、高圧ガス保安法規集 第7次改訂版、(2007)、p.3.
- (2) 日本規格協会、JIS B 8265 圧力容器の構造 一般事項、(2000)、p.46.
- (3) 荒井康彦、超臨界流体のすべて、(2002)、pp.585-593.
- (4) 産業技術サービスセンター、防錆・防食技術総覧、(2000)、pp. 74-75.
- (5) 海洋科学技術センター、Blue earth 16、(2004)、PP8-11
- (6) Sako T, Sugeta T, Otake K, Kamizawa C, Okano M, Negishi A, Tsurumi C,
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.32 (1999), PP. 830-832
- (7) Sako T, Sugeta T, Otake K, Sato M, Tsugumi M, Hiaki T, Hongo M, Journal of
Chemical Engineering of Japan, Vol.30 (1997), PP. 744-747
- (8) C. Friedrich, P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz, E. Dinjus, Journal of Materials
Science 34 (1999) PP. 3137-3141
- (9) E. Gasafi, M. Reinecke, A. Kruse, L. Schebek, economic analysis of sewage
sludge gasification in supercritical water for hydrogen production. Biomass
and Bioenergy 32 (2008) PP.1085-1096.
- (10) E. Gasafi, L. Meyer, L Schebek, Energetic efficiency and options for
improving sewage sludge gasification in supercritical water. Int. J. Energy
Res. 31 (2007) pp.346-363
- (11) Daniele Castello, Luca Fiori, Supercritical water gasification of biomass:
Thermodynamic constraints, Bioresource Technology 102 (2011) PP.
7574-7582.
- (12) Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M. J., Jr., Ind. Eng. Chem.. res.,
35, 2522 (1996)
- (13) Matsumura, Y., Harada, M., Li, D., Komiyama, H., Yoshida, Y., Ishitani, H.,
J. Jpn. Inst. Energy, 82, 919 (2003)
- (14) Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van
Swaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse and M.

- J. Antal, Jr., Biomass Gasification in Near- and Super-Critical Water: Status and Prospects, Biomass and Bioenergy, vol. 29 (2005), pp. 269-292.
- (15) T. Yoshida and Y. Matsumura, Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 40, No. 23 (2001), pp. 5469–5474.
- (16) Dehui.Yu, M. Aihara and M. J. Antal, Jr., Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Superctitical Water, Energy and Fuels, 7, 574-577(1993)
- (17) Gregory J. D., Matthew E.N., Phillip E. S., Gasification of Guaiacol and Phenol in Supercritical water, Energy & Fuels, 21, (2007) pp.2340-2345
- (18) Athika C., Matsumura Y., Role of 5-HMF in Supercritical water Gasification of Glucose, J. of Chem. Eng. Of Jpn., 44, (2011)pp.91-97
- (19) Bo Y., Junzhang W., Cheng X., Frengmei H., Chaohai W., Supercritical water gasification with Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogen production from model wastewater of polyethylene glycol, J. of Supercritical Fluids, 50, (2009) pp.155-161
- (20) 清水嘉久, 山村幸政, 中村昭史, 清永英嗣, 野田洋二, 松村幸彦, 美濃輪智朗, 超臨界流体技術の実用化最前線, (化学工学会), (2007), PP.127-133
- (21) Nakamura A., Kiyonaga E., Yamamura Y., Shimizu Y., Noda Y., Minowa T., Matsumura Y., The Japan Institute of Energy, (2009), pp.134-135
- (22) Nakamura A., Shimizu Y., Yamamura Y., Shimizu Y., Yamazaki T., Oyama K., Uchiyama I., Fuji M., Minowa T.,Kawai Y., Noguchi T., Noda Y., Promdej C., Matsumura Y., The Japan Institute of Energy, (2011), pp.156-157

第 2 章

- (23) 財団法人日本規格協会, 液体の粘度計則方法, JISZ8803, (2011), P.3
- (24) 財団法人日本規格協会, 液体の粘度計則方法, JISZ8803, (2011), P.7
- (25) 財団法人日本規格協会, 液体の粘度計則方法, JISZ8803, (2011), pp.12-14
- (26) 財団法人日本規格協会, 液体の粘度計則方法, JISZ8803, (2011), pp.17-19
- (27) 大村高弘, ニチアス技術時報 No.351-3, (2007), pp.6-15

- (28) 財団法人日本規格協会, 保護熱板法(GHP法), JISA1412-1, (1999)
- (29) 財団法人日本規格協会, 熱流計法, JISA1412-2, (1999)
- (30) 財団法人日本規格協会, 円筒法, JISA1412-3, (1999)
- (31) Song G., Xiang X. Z., Chen M., Viscosity of NaCl Aqueous Solution under Supercritical conditions: A Molecular Dynamics Simulation, J. Chem. Eng. Data 56, (2011), pp.1299-1304
- (32) Tara g., Steven P. A., Michael Z. P., Multi-dimensional model of fluid flow and heat transfer in Generation-IV Supercritical Water Reactors, Nuclear eng. Design, 238, (2008), pp.1909-1916
- (33) Gabor H., Istvan F., On the Pressure Dependency of Physical Parameters in Case of Heat Transfer Problems of Supercritical Water, J. Eng. For Gas Turbines and Power Vol.131, (2009)
- (34) Deguchi S., Swapan K. G., Rossitza G. A., Tsujii K., Viscosity measurements of water at high temperatures and pressure using dynamic light scattering, J. Phys. Chem. B 110, (2006), pp.18358-18362
- (35) Jude A. O., Paul T. W., Hydrothermal reforming of bio-diesel plant waste: Products distribution and characterization, Fuel 89, 2010), pp.501-509
- (36) Li-Qun Z., Zhen-Min C., Yong D., Pei-Oing Y., Shan-Xiang L., Wei-Kang Y., Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water, Eng Fuels 20, (2006), pp.2067-2071
- (37) Wael A., Yoshida H., Simulation of Fast Reactions in Batch Reactors Under Sub-Critical water Condition, AIChE J. Vol52, No.10, (2006), pp.3600-3611
- (38) P. Kieczynski, M. Szalewski, A. Balcerzak, A. J. Rostocki, D. B. Tefelski, Application of SH surface acoustic waves for measuring the viscosity of liquids in function of pressure and temperature, Ultrasonics 51, (2011), pp.921-924
- (39) Jorg W., Daniel S., Eckhard V., Daniel B., Egon H., Viscosity measurements on Gaseous Ethane, J. Chem. Eng. Data 51, (2006), pp.136-144
- (40) Pei-Xue J., Chen-Ru Z., Run-Fu S., Yang C., Walter A., Experimental and numerical study of convection heat transfer of CO₂ at supercritical pressures

during cooling in small vertical tube, International Journal of Heat and Mass Transfer 52, (2009), pp.4748-4756

第 4 章

- (41) 日本種鶏孵卵協会, 鶏ひなふ化羽数, (2011/1)
- (42) Garacia, A. N., Xu X., Antal, M. J., Proc. 4th Int. Symp. On Supercritical Fluids, Vo. 3. May 11-14, (1997), Sendia, p.875

第 5 章

- (43) Abdullah, H., Mourant, D., Li, CZ., Wu, HW., Energy Fuels, 24, 5669 (2010)
- (44) Wang, Y. W., Wang, Z., Li, S. G., Lin, W. G., Song, W. L., Energy Fuels, 24, 5210 (2010)
- (45) Herran, N., Lopez, J., Perez, J., Chisti, Y., World J. Microbiol. Biotechnol., 26, 1409 (2010)
- (46) Porcel, E. M. R., Lopez, J. L. C., Perez, J. A. S., Chisti, Y., J. Chem. Technol. Biotechnol., 83, 1236 (2008)
- (47) Herran, N. S., Lopez, J. L. C., Perez, J. A. S., Chisti, Y., J. Chem. Technol. Biotechnol., 83, 593 (2008)
- (48) Porcel, E. M. R., Lopez, J. L. C., Perez, J. A. S., Chisti, Y., J. Chem. Technol. Biotechnol., 82, 58 (2007)
- (49) Porcel, E. M. R., Lopez, J. L. C., Perez, J. A. S., Sevilla, J. M. F., Sanchez, J. L. G., Chisti, Y., Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4837 (2006)
- (50) Um, B. H., Hanley, T. R., Appl. Biochem. Biotechnol., 145, 29 (2008)
- (51) Chen, R., Wilson, M., Leong, Y. K., Bryant, P., Yang, H., Zhang, D. K., Fuel, 90, 1689 (2011)
- (52) He, W., Park, C. S., Norbeck, J. M., Energy Fuels, 23, 4763 (2009)
- (53) Umar, D. F., Usui, H., Komoda, Y., Daulay, B., J. Chem. Eng. Jpn., 39, 1206 (2006)

- (54) Stickel, J. J., Knutsen, J. S., Liberatore, M. W., Luu, W., Bousfield, D. W., Klingenberg, D. J., Scott, C. T., Root, T. W., Ehrhardt, M. R., Monz, T. O., Rheol. Acta, 48, 1005 (2009)
- (55) Viamajala, S., McMillan, J. D., Schell, D. J., Elander, R. T., Bioresour. Technol., 100, 925 (2009)
- (56) 加藤玲朋、松村幸彦、日エネ誌、82, 97(2003) : Kato, A., Matsumura, Y., J. Jpn. Inst. Energy, 82, 97(2003)
- (57) Nakamura, A., Kiyonaga, E., Yamamura, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., Noda, Y., Matsumura, Y., J. Chem. Eng. Jpn., 41, 433 (2008)
- (58) Matsumura, Y., Kitagawa, S., Inoue, S., Minowa, T., Noguchi, T., Noda, Y., Shimizu, Y. Proc. 16th European Biomass Conference & Exhibition: From Research to Industry and Markets, VP2.1.32, Jun. 2-6, 2008, Feria Valencia, Spain
- (59) 日本機械学会編、機械工学便覧、(日本機械学会)、p. A5-157(2005) : The Japan society of mechanical engineers ed., JSME Mechanical Engineers' Handbook. (Japan Society of Mechanical Enginners), p. A5-157(2005)
- (60) 日本機械学会編、機械工学便覧、(日本機械学会)、p. A5-158(2005) : The Japan society of mechanical engineers ed., JSME Mechanical Engineers' Handbook. (Japan Society of Mechanical Enginners), p. A5-158(2005)
- (61) Nakamura, A., Kiyonaga, E., Yamamura, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., Noda, Y., Matsumura, Y., J. Chem. Eng. Jpn., 41, 433(2008)
- (62) 日本機械学会編、機械工学便覧、(日本機械学会)、p. A5-74 (2005) : The Japan Society of Mechanical Engineers ed., JSME Mechanical Engineers' Handbook (, Japan Society of Mechanical Engineers) , p. A5-74 (2005)
- (63) 山崎慶彦、広島大学修士論文(2011) : Yamasaki, Y., M. S, Thesis, Hiroshima University(2011)
- (64) 日本機械学会編、蒸気表、(日本機械学会)、(1999) : The Japan Society of Mechanical Engineers ed., Steam tables, (Japan society of Mechanical Engineers). (1999)

- (65) 野口琢史, 北川裕司, 清水嘉久, 野田洋二, 美濃輪智朗, 松村幸彦, 日エ
ネ誌, 86, 688(2007) : Noguchi, T., Kitagawa, Y., Shimizu, Y., Noda, Y.,
Matsumura, Y., J. Jpn. Inst. Energy, 86, 688(2007)

第 6 章

- (66) Kenji, H. 『化学工学便覧改訂六版』 The Society of Chemical Engineers,
JAPAN, (1999), p.357
- (67) Kenji, H. 『化学工学便覧改訂六版』 The Society of Chemical Engineers,
JAPAN, (1999), p.359
- (68) Iguchi, M. STEAM TABLES, JSME, (1999)
- (69) Yoshida, K. Handbook of heat exchangers, The Energy Conservation Center,
JAPAN, 30

主要記号

a	粘性係数パラメーター	[-]
A_i	内管の内面積	[m ²]
A_o	内管の外面積	[m ²]
b	粘性係数パラメーター	[-]
C_p	定圧比熱	[Jkg ⁻¹ K ⁻¹]
D	管内直径	[m]
D_2	内管外径	[m]
D_3	外管内径	[m]
du/dy	せん断速度	[s ⁻¹]
du/dy^*	壁面せん断速度	[s ⁻¹]
f	管摩擦係数	[-]
h_i	内管流体の熱伝達率	[Wm ⁻² K ⁻¹]
h_o	外管流体の熱伝達率	[Wm ⁻² K ⁻¹]
K	粘性係数パラメーター	[-]
K_i	熱伝達率	[Wm ⁻² K ⁻¹]
L	単位長さ	[m]
n	粘性係数パラメーター	[-]
Nu	ヌセルト数	[-]
ΔP	差圧	[Pa]
Pr	プラントル数	[-]
Q	熱量	[W]
Q_n	区間交換熱量	[W]
R	管内半径	[m]
Re	レイノルズ数	[-]
Re^*	レイノルズ数	[-]
r_i	内管半径	[m]
T_c	摂氏温度	[°C]
T_{cn}	外管流体温度	[K]

T_{hn}	: 内管流体温度	[K]
ΔT	: 対数平均温度差	[K]
U_m	: 平均流速	[ms ⁻¹]
W	: 質量流量	[kgs ⁻¹]
W_{ac}	: 活性炭重量分率	[kg-a. c. /kg-slurry]
x	: 含水率	[kgkg ⁻¹]
τ	: せん断応力	[Nmm ⁻²]
ρ	: 密度	[gcm ⁻³]
π	: 円周率	[-]
λ_t	: 配管材料の熱伝導率	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]
λ_l	: 流体の熱伝導率	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]
μ	: みかけ粘性係数	[Pa·s]
μ_0	: 流体粘度 (スラリー混入前)	[Pa·s]
μ_{app}	: みかけ粘性係数	[Pa·s]
ϕ	: 体積分率	[Vol %]

謝辞

最初に大変御忙しいスケジュールのなか時間を割いて頂き、根気強く多くのご指導、ご鞭撻賜りました松村幸彦教授に謹んで感謝の意を表します。また、本論文をまとめる際に有益且つ重要な指摘、討論をして頂き、福査をご担当頂きました広島大学大学院工学研究科 エネルギー工学講座の遠藤琢磨教授、石塚悟教授、井上修平准教授に深く感謝の意を表します。

本論文ならびに研究は、平成20年10月の入学より平成24年3月の卒業までの42ヶ月に渡り、広島大学大学院工学研究科 機械システム工学専攻 熱工学研究室において行われた研究であり、松村先生にはその期間に多くの勉学の機会や研究に対しての提案、助言をして頂きました。また、優先的にミーティングや勉強会への参加の機会も作って頂き、社会人と学生の並存は大変困難を窮めましたが、二度とない貴重な機会を頂いた物であり大変感謝しております。私自身の実力並びに両立による時間の制約などもあり、提案頂いた内容や目指すべき結果を十分に満たせていないかもしれませんが、得た経験を出来るだけ生かせるよう引き続き努力を続けていく次第です。またその様な私に対して多くの有益な助言並びに情報を提供いただきましたSCWG研究会のメンバーである中国電力株式会社 清水マネージャー、山村様、中村様、清永様、尾山様、山崎様、中電プラント株式会社の三浦様、川合様、産業技術総合研究所 中国センターの美濃輪様、その他研究会で関わった方々、各位に深く感謝を示します。

尚、本研究は広島大学、中国電力株式会社、株式会社中電プラント、産業技術総合研究所 中国センターの協力の下、遂行している「超臨界水ガス化技術の開発」の共同研究に関連するものであり、NEDO（新エネルギー開発事業）やA-S T E P（研究成果最適展開支援プログラム）などの補助金によっても一部研究されている物で、ここに敬意を表して感謝致します。

その他、論文の作成ならびに広島大学生としての様々な手続きや取り組みについて多くの情報を頂戴し、ご指導を頂きました井上修平准教授、吉田拓也前助教、神名麻智助教、柳田高志助教に対し、心より御礼申し上げます。そして、本研究の遂行に多大なる協力と基礎実験や研究の遂行並びに、時間の不足を補って頂くなどの多くの時間、ご助力頂いた卒業生の北川祐司氏、山崎慶彦氏、また、同じ

時間を研究室で過ごした熱工学研究室の卒業生ならびに現役の学生の方々に重ねて謝意を示します。

最後となりましたが、私に本研究と勉学の機会を与えてくださった東洋高圧 野口賢二郎会長、並びに各々が忙しい中、関係する業務の遂行を優先的に実施し、支援をしてくれた従業員各位、さらに夜遅くまで待って気遣ってくれた妻 紀子に心より感謝の意を表し謝辞とさせていただきます。

多くの方々に頂いた支援に対し十分に報いられるよう、さらに努力し結果を残すという抱負の記載を最後に締めさせていただきます。

了