Original Paper

Heat Transfer Characteristics of Activated Carbon Suspended Slurry
Near the Critical Point of WaterNaoki HORIGUCHI^{*1}, Shuhei INOUE^{*1}, Yoshifumi KAWAI^{*2}, Takashi NOGUCHI^{*3}, Tomoaki MINOWA^{*4},
Yasutaka WADA^{*5}, and Yukihiko MATSUMURA^{*1}

(Received March 6, 2012)

水の臨界点近傍における活性炭懸濁スラリーの伝熱特性

堀口直樹^{*1}, 井上修平^{*1}, 川井良文^{*2}, 野口琢史^{*3}, 美濃輪智朗^{*4}, 和田泰孝^{*5}, 松村幸彦^{*1}

The heat transfer characteristics of activated carbon suspended slurry near the critical point of water was determined experimentally using a double-pipe heat exchanger. The preliminary experiment to measure the heat transfer coefficient of water showed the value predicted by the previous study. There is hardly any effect of activated carbon addition and change of its concentration. This result suggests that heat transfer of biomass slurry with suspended catalyst powders near the critical point of water can be estimated using the heat transfer characteristics of water, which is of practical importance.

Key Words

Supercritical water, Activated carbon, Slurry, Biomass

1. 緒言

近年、バイオマス処理に様々な方法が提案されている中、含水性バイオマスの効率的な処理に適した超臨界水ガス化法の研究が進められている¹⁾²⁾。超臨界水ガス化法とは、バイオマスを超臨界水（圧力 22.1 MPa 以上、温度 374 °C 以上の水）の中で加水・熱分解反応させ、ガス化させることで水素やメタン等エネルギー源を得る技術である。含水性バイオマスは乾燥後処理する方法が一般的だが、この方法によって連続的に大量のバイオマスを短時間で処理することが可能となる。

バイオマスの超臨界水ガス化では効率を上げるべく様々な触媒を添加した実験が行われてきている^{3)~5)}が、触媒とし

ての有用性と経済的な面から我々は粉末活性炭を用いた検討を進めてきている⁶⁾⁷⁾。超臨界水ガス化では、高温高压状態を実現するために供給する熱を反応器出口流れから回収することが重要となるが、粉末活性炭を懸濁したバイオマススラリーを原料とした場合、粉末活性炭を懸濁したスラリーの熱伝達率の予測が必要不可欠となる。しかしながら、高温高压状態、特に臨界点近傍での熱伝達率決定についての知見は多くない。純粋な水を用いた場合の値については、山縣らが実験的に熱伝達率を決定、推算式を導出しており⁸⁾⁹⁾、臨界点近傍では、大きな密度変化によって沸騰流に準じた流れが生じ¹⁰⁾、熱伝達率が高くなることを確認している。有機物など

- * 1 Hiroshima University
1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima
739-8527, Japan
- * 2 Chuden Plant Co., Ltd.
2-3-18, Deshio, Minami-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima
734-0001, Japan
- * 3 Toyo Koatsu Co., Ltd.
2-1-22, Kusunoki-cho, Nishi-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima
733-0002, Japan
- * 4 National Institute of Advanced and Industrial Science and Technology
3-11-32, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi Hiroshima
739-0046, Japan
- * 5 The Chugoku Electric Power Co., Inc.
3-9-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima
739-0046, Japan

- * 1 広島大学
〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1
- * 2 中電プラント(株)
〒734-0001 広島県広島市南区出汐 2-3-18
- * 3 (株)東洋高圧
〒733-0002 広島県広島市西区楠木町 2-1-22
- * 4 (独)産業技術総合研究所
〒739-0046 広島県東広島市鏡山 3-11-32
- * 5 中国電力(株)
〒739-0046 広島県東広島市鏡山 3-9-1

を加えた場合の影響については、Matsumura らがメタノールならびにアセトンを加えた系について測定をしており、混合物の臨界点を用いるように修正を加えれば山縣の整理式が適用できることを確認している¹¹⁾。一方、実際の超臨界水ガス化原料とされるバイオマススラリーについては、野口らが粉末活性炭を懸濁した鶏糞スラリーを用いて 200℃で測定を行い、水の熱伝達率からのずれを粘性率のみに帰した相関式を導出している¹²⁾。しかしながら、粉末活性炭を加えただけの影響を明確にした研究は行われておらず、また、実際に熱交換の大部分が行われる臨界点近傍での熱伝達率に固体粉末を加えた効果を確認した例はない。臨界点近傍における熱伝達率の向上が沸騰流に準じる、加熱部分の急激な密度低下によって引き起こされた流れの乱れによるものであれば、固体粒子の添加によっても、あまり大きな影響は得られないことが考えられる。一方、粘性率が支配的であれば、固体粒子の添加は急激な熱伝達率の上昇を抑制することが予想される。固体粒子の添加が粘性に及ぼす影響は実験的に確認されており¹³⁾、臨界点近傍においては八島¹⁴⁾が活性炭のみ懸濁したスラリーの流動特性を調査したが、水の臨界点近傍で活性炭懸濁スラリーが水と異なる流動特性を示すことを確認している。密度変化と粘性率のいずれが支配的かによって、臨界点近傍でのスラリーの伝熱に必要な伝熱面積は大きく影響を受ける。実際に、固体粒子を懸濁した水の伝熱特性を臨界点近傍で確認することが求められる。そこで本研究では、触媒としてよく用いられる粉末活性炭を用い、水の臨界点近傍における活性炭懸濁スラリーの伝熱特性を実験的に確認することを目的とする。

2. 実験

2.1 実験装置及び実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。装置は二重管型熱交換器で、内管内部に活性炭懸濁スラリーを、アニュラス部に水を並流で流し、それぞれの入口、出口温度を測定した。試験区間は二重に組み合わせた直線の SUS316 ステンレス配管で長さ 628 mm、内管は内径 3 mm、外径 4 mm、外管は内径 5 mm、外径 10 mm のものを用いた。交換熱量はアニュラス部を流れる水の

Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

	Inner pipe	Annulus
Flow rate [mL/min]	150	150
Pressure [MPa]	25	25
Inlet temperature [°C]	350 ~ 420	320 ~ 390
Fluid	A. C. slurry	Water
A. C. content [wt%]	0, 5, 10, 11, 12	0
Flow direction	Parallel flow	

入口、出口温度からエンタルピー差を求めて決定を行なっているが、これは、活性炭懸濁スラリーの物性データが少ないため、また臨界点近傍の物性値の変動のしやすさかつ不純物を多く含む懸濁液であるから測定誤差が出やすいと予測されるためである。また、試験区間後に圧力計を設置した。

実験手順は次の通りである。実験実施前に試験区間の内管内部へ繋がるピストンポンプ（東洋高圧、特注）に濃度を調整した活性炭懸濁スラリーを充填しておき、充填したスラリーをスターラーの攪拌によりポンプ内で均一を保つ。高圧ポンプ（日本精密科学、MS-GXL-400）を運転し、装置内に水を循環させ、設定圧力及び入口温度で安定したところで、内管内部を流れる水を活性炭懸濁スラリーに切り替える。その後、圧力、温度の安定を確認して値を測定する。温度は予熱器によって調節し、圧力調節は冷却用クーラー後に設置されている背圧弁で行う。実験条件を Table 1 に示す。試料は粉末活性炭（クラレケミカル（株）、PDX-1）を使用した。活性炭の原料は椰子殻、密度は 1200 kg/m³、平均粒径は 15 μm である。これを水に加えて重量濃度 0.05, 0.10, 0.11, 0.12 kg-a.c./kg-total slurry（5, 10, 11, 12 wt%）に調整したものを活性炭懸濁スラリーとして用いた。

アニュラス部の水の温度変化から交換熱量を決定し、伝熱面積と対数平均温度差で割ることによって熱通過率を決定した。熱通過率は水側の熱伝達率、ステンレス内管の熱伝導率、スラリー側の熱伝達率によって決定されるが、水側の熱伝達率とステンレスの熱伝導率は知られているので、これを用いて内管側のスラリーの熱伝達率を決定した。

2.2 推算方法

本研究では、実験結果の妥当性を検討するため円管内部流の水の熱伝達率の推算値と比較している。推算には、臨界点近傍における物性値変化に対応した伝熱整理式である山縣の式⁹⁾を使用した。山縣の式を式(1)に示す。式(1)で得られたヌセルト数から、式(2)で熱伝達率を決定した。この山縣の式は、実験により得られた見かけの熱通過率から式(3)を用いて内管内部の熱伝達率を求める際の、アニュラス部の水の熱伝達率計算においても使用している。

$$Nu = 0.0135 Re^{0.85} Pr^{0.8} Fc \quad (1)$$

$$Nu = h \frac{d}{\lambda} \quad (2)$$

$$Ki = \frac{1}{\frac{1}{h_i d_i} + \frac{\ln(d_o/d_i)}{2\lambda} + \frac{1}{h_o d_o}} \frac{1}{d_i} \quad (3)$$

3. 結果と考察

まず、水の実験結果と推算結果を Fig. 2 に示す。推算値は水の臨界温度 374 °C よりずれたところにピークを示しているが、これは、圧力が 25 MPa と水の臨界圧力 22.1 MPa よりも高いために、比熱が最大となる擬臨界温度がその分だけ高いためである。推算値に対して実験値は多少ばらついているものの、3 ~ 14 kW/(m² K) に収まっていてほぼ妥当な値となっており、擬臨界点近傍の 380 ~ 410 °C で高めの値となることも確認された。実験結果と推算値の相対誤差は 37.3% であった。

ここでは、推算値と比較を行っているので、推算値とのずれには、推算式そのものの誤差に加えて、実験条件のずれと測定結果の誤差が含まれる。実験条件のずれは、例えば 25 MPa に設定した実験でも、圧力センサの誤差のために実際には 25.3 MPa の測定を行ってしまうなどの可能性である。推算式の条件から離れた条件で実験をしてしまうことになるために、推算値と実験値のずれにつながる。測定結果の誤差は、熱伝達率を決定するのに使っている温度測定値ならびに流量測定値に含まれる誤差のために、正しい条件で測定していても結果が真の値からずれる可能性である。

用いた推算式である山縣の式そのものは、彼らの実験データに対して大きく見積もっても 3 % 程度の最大誤差と考えられ⁸⁾、今回の質量速度 (350 kg m⁻² s⁻¹) が彼らの実験の質量速度範囲 (720 ~ 1830 kg m⁻² s⁻¹) からずれていることを考慮しても最大で 5 % 程度と予想される。一方、測定誤差は熱電対の測定誤差を考慮しても最大で 2 K 程度と考えられるが、臨界点近傍は物性値が変化しやすく、温度測定誤差が大きな結果として出やすい。例えば、25 MPa において設定温度を 390 °C とし測定しても、比熱容量はこの近傍で大きく変動し、380 °C で 23.18 kJ kg⁻¹ K⁻¹、390 °C で 28.46 kJ kg⁻¹ K⁻¹、400 °C で 13.00 kJ kg⁻¹ K⁻¹ となる。平均しても 1 K あたりに 3 ~ 5 % 程度の変動となり、これを用いて伝熱量を計算するためにどうしても誤差は大きくなる。結果として 10 ~ 15% のずれが予想される。また、圧力設定誤差も同様で、25 MPa に設定して実験を行っても、どうしても 0.5 MPa 程度のずれは生じる。390 °C における比熱容量は、24 MPa で 18.20 kJ kg⁻¹ K⁻¹、25 MPa で

28.46 kJ kg⁻¹ K⁻¹、26 MPa で 47.32 kJ kg⁻¹ K⁻¹ であり、こちらも 10 ~ 15% のずれは予想される。

今回の実験では、これより精度を高めることは困難である。測定誤差は比較的大きいものの、6 ~ 8 kW m⁻² K⁻¹ の値が擬臨界点近傍で 10 ~ 12 kW m⁻² K⁻¹ に上昇し、さらに温度を上げると 4 ~ 6 kW m⁻² K⁻¹ まで低下する傾向は明確であり、その値は水による推算値と 37% 程度の誤差で一致していることは確認できる。

なお、推算値はその温度における熱伝達率を与えるものであるが、実験手順から分かるとおり、ここで得られる熱伝達率は入口温度から出口温度までの平均の値となることを考慮すれば、ピークが推算値よりも低めに出ていることは理解できる。

Fig. 2 に活性炭懸濁スラリーの実験値を追加した結果を Fig. 3 に示す。スラリーの場合も先ほどと同様に、水の実験値に対して高低とばらついているが、熱伝達率の値及びピークの範囲が一致している。このスラリーの実験値と水の推算値の相対誤差は 27.8% と水の実験値の場合よりも小さい結果となった。活性炭濃度を増加させることに対する系統的な変化も確認されておらず、活性炭添加及び濃度変化による熱伝達率への影響は測定誤差よりも小さく、無視できる程度であると考えられる。

このことは、臨界点近傍における熱伝達率の値は密度変化に伴う流れの乱れによって引き起こされるもので、多少の活性炭の添加では大きな影響は及ぼされないものと考えれば理解できる。340 °C から 420 °C への昇温に伴って、25 MPa の水の密度は 655 kg/m³ から 132 kg/m³ まで 4.97 分の 1 に低下するが、たとえ 12 wt% の活性炭を加えて密度が大きくなったとしても、この体積変化はほとんど影響を受けず、体膨張率に起因する流れの乱れはほとんど変わらないものと考えられる。

実際のバイオマススラリーを用いた場合には、300 °C 以上で水とはほぼ同じ流動特性を示すことが確認されており¹⁵⁾、このことを考えれば、臨界点近傍でのバイオマススラリーの伝熱特性は水の値を用いて妥当な値を得ることができると予想さ

Fig. 2 Effect of temperature on heat transfer coefficient of water

Fig. 3 Effect of temperature on heat transfer coefficient of activated carbon slurry (diamond : 0 wt%, square : 5 wt%, triangle : 10 wt%, cross : 11 wt%, asterisk : 12 wt%, solid line : calculation)

れる。実際には、熱分解とガス化が進行するために、これらの影響を考慮する必要があるが、熱交換において重要な臨界点近傍において水の物性値を用いた推算を用いることができるといふ示唆は、本研究において得られた実用上極めて有用な知見である。

なお、今回の研究においては3mmの管を用いているが、管径を変えた場合には質量速度が変化し、レイノルズ数が影響を受ける。山縣の式でも、質量速度が変化すると熱伝達率は変化するため、当然、活性炭スラリーの熱伝達率も変化するものと考えられる。しかしながら、臨界点近傍における熱伝達率の値は密度変化に伴う流れの乱れによって引き起こされるもので、多少の活性炭の添加では大きな影響は及ぼされないという上記の機構が成立するのであれば、いずれの場合においても活性炭添加および濃度変化による影響は無視できると考えられる。

4. 結 言

本研究では、水の臨界点近傍における活性炭懸濁スラリーの伝熱特性を確認するため、二重管型熱交換器を用いて熱伝達率を測定した。その結果、以下の知見を得た。

1. 臨界点近傍では活性炭懸濁スラリーの熱伝達率が水とほぼ一致し、活性炭添加及び濃度変化による影響は無視できる程度と考えて良い。
2. 既往の研究でバイオマススラリーが300℃以上で水と同様の流動特性を示すことが確認されていることから、臨界点近傍の伝熱においては水の値を用いた推算が有効であることが示唆される。

謝 辞

本研究は、研究成果最適展開支援事業A-STEP「超臨界スラリー固体分離型熱回収装置の開発」の一環として行なわれたものである。ここに記して、感謝の意を表します。

使用記号

d	管直径 [m]
Fc	山縣の式中の定数 [-]
h	熱伝達率 [W/(m ² K)]
K	熱通過率 [W/(m ² K)]
Nu	ヌッセルト数 [-]
Pr	プラントル数 [-]
Re	レイノルズ数 [-]
λ	熱伝導率 [W/(m K)]

添 字

i	内側
o	外側

文 献 : References

- 1) Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S. R. A., Prins, W., van Swaaij, W. P. M., van de Beld, B., Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., Kruse, A., Antal, M. J., Jr., *Biomass Bioenergy*, **29**, 269 (2005)
- 2) Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, M. J., Jr., Tester, J. W., *Energy Env. Sci.*, **1**, 32 (2008)
- 3) Elliott, D. C., Hart, T. R., Neuenschwander, G. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3776 (2006)
- 4) Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P., Schacht, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4842 (2000)
- 5) Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M. J., Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2522 (1996)
- 6) Nakamura, A., Kiyonaga, E., Yamamura, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., Noda, Y., Matsumura, Y., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 433 (2008)
- 7) Nakamura, A., Kiyonaga, E., Yamamura, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., Noda, Y., Matsumura, Y., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 817 (2008)
- 8) 山縣清, 西川兼康, 長谷川修, 藤井哲, 日本機械学会論文集, **37**(303), 2191 (1971) : Yamagata, K., Nishikawa, K., Hasegawa, O., Fujii, S., *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **37**(303), 2191 (1971)
- 9) 山縣清, 西川兼康, 長谷川修, 藤井哲, 吉田駿, 日本機械学会論文集, **38**(313), 2327 (1972) : Yamagata, K., Nishikawa, K., Hasegawa, O., Fujii, S., Yoshida, S., *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **38**(313), 2327 (1972)
- 10) 山縣清, 西川兼康, 長谷川修, 藤井哲, 宮部喜代二, 日本機械学会論文集, **32**(233), 98 (1966) : Yamagata, K., Nishikawa, K., Hasegawa, O., Fujii, S., Miyabe, K., *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **32**(233), 98 (1966)
- 11) Matsumura, Y., Mori, N., Kikuchi, Y., *Thermal Sci. Eng.*, **13**, 1 (2005)
- 12) Noguchi, T., Noda, Y., Yamasaki, Y., Inoue, S., Kawai, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., Matsumura, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **90**, 874 (2011)
- 13) 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**(9), 688-692 (2007) : Noguchi, T., Kitagawa, Y., Shimizu, Y., Noda, Y., Minowa, T., Matsumura, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **86**, 688 (2007)
- 14) 八島大輔, 広島大学卒業論文 (2011) : Yashima, D., B.S. Thesis, Hiroshima University (2011)
- 15) 野口琢史, 野田洋二, 山崎慶彦, 井上修平, 松村幸彦, 川井良文, 清水嘉久, 美濃輪智朗, 日エネ誌, **90**, 1165 (2011) : Noguchi, T., Noda, Y., Yamasaki, Y., Inoue, S., Matsumura, Y., Kawai, Y., Shimizu, Y., Minowa, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **90**, 1165 (2011)