

課題番号 3-2001

体系的番号 JPMEERF20203001

重点課題 主：【重点課題⑩】地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）

（3-5）地域循環共生圏の形成に向けたバイオマス廃棄物等を対象とした処理プロセスのより一層の高度化に関する研究

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

畜産廃棄物由来アンモニアによる大幅な発電 効率向上を基盤とする地域循環畜産システム

広島大学・松村幸彦



2023.7.24 最終報告

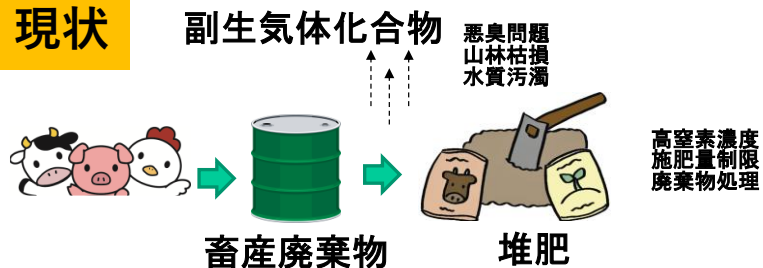


広島大学エネルギー超高度利用研究拠点
(HU-ACE)

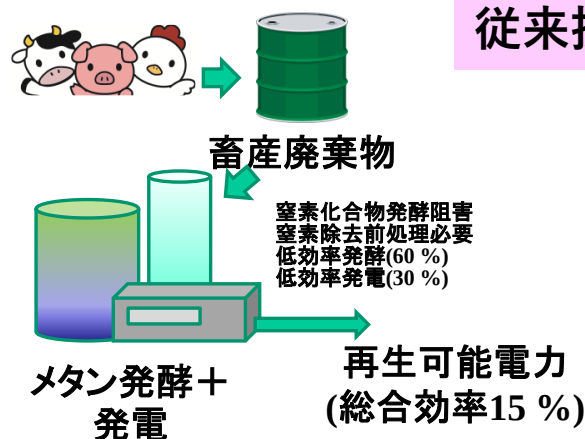


研究開発背景等

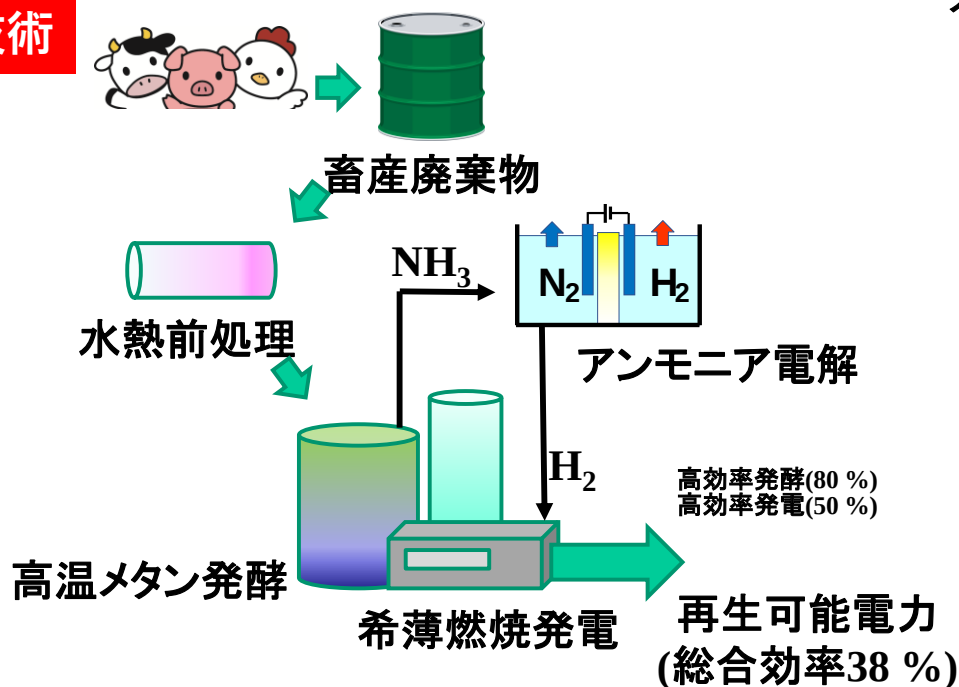
現状



従来技術



開発技術



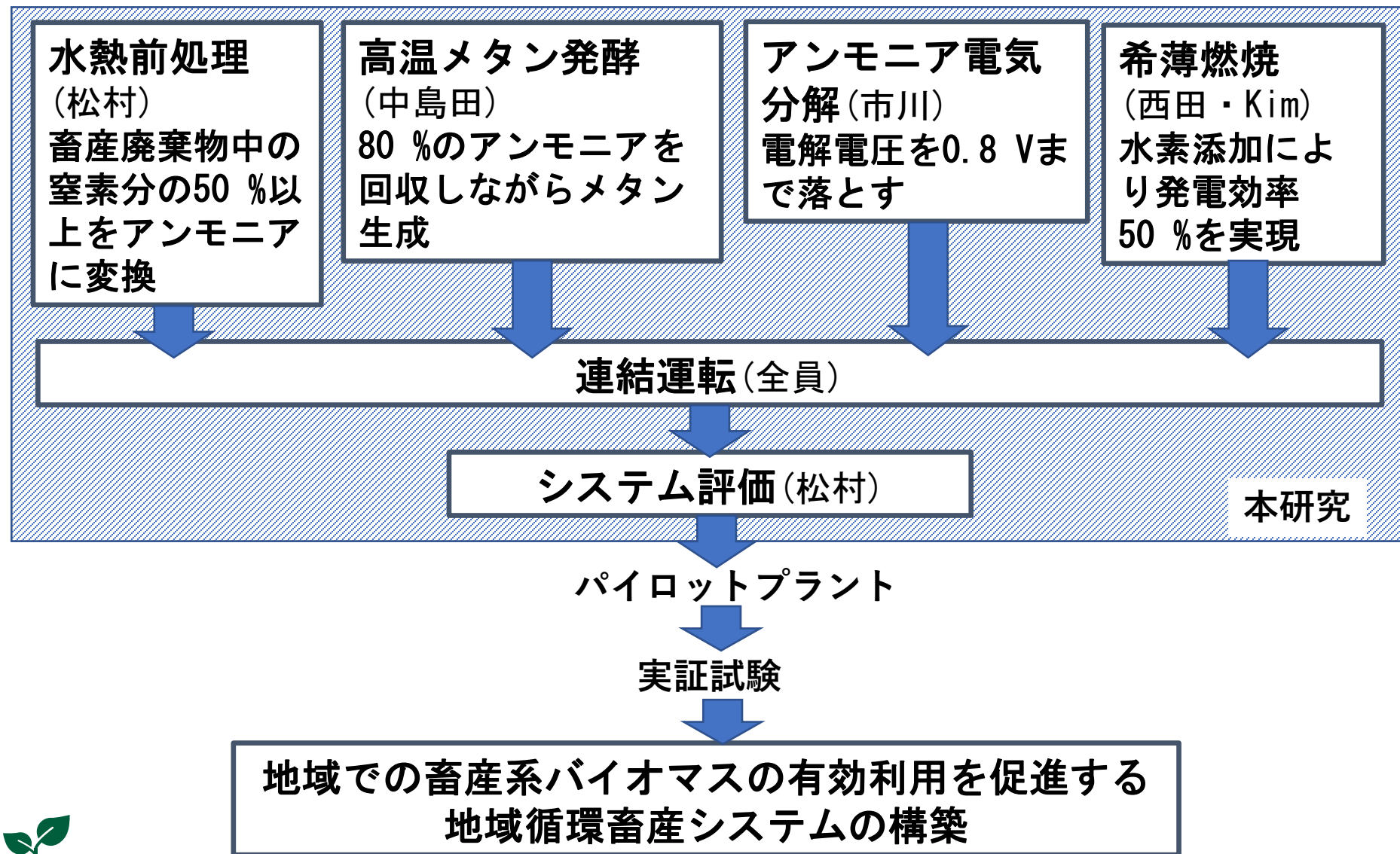
水熱前処理でアンモニア生成
同時にメタン発酵効率向上

高温メタン発酵でアンモニア分離

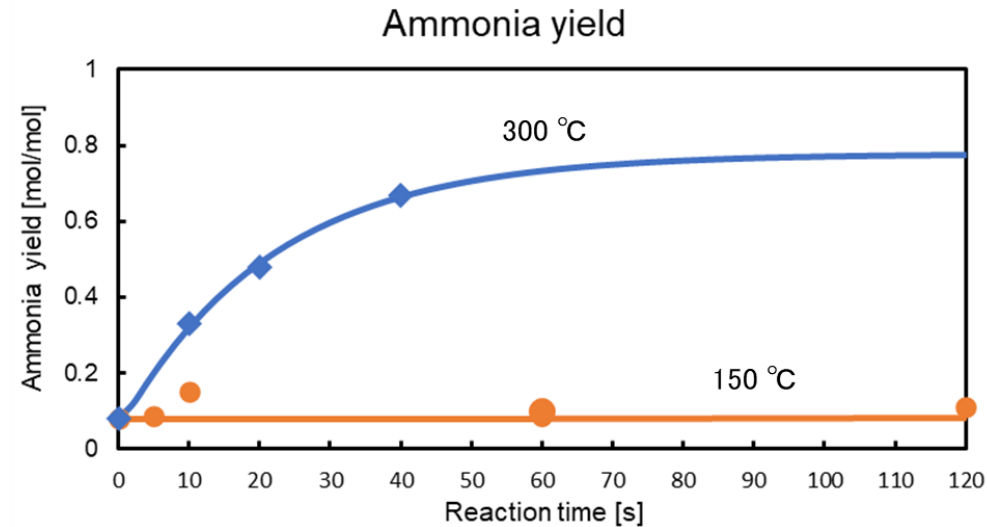
アンモニア電解で水素生成

水素添加で高効率希薄燃焼発電

研究目標及び研究計画



短時間処理によるアンモニア回収（連続式反応器）



- 150 °Cでは、アンモニア収率の増加は5 %に達しなかった。
- 300 °Cでは、反応時間40 sでアンモニア収率は67 %に到達した。
- アンモニア生成速度の速い窒素分は鶏糞中の窒素分の70 %

生成速度の速い窒素 $\xrightarrow{A_1, E_1}$ Intermediate $\xrightarrow{A_2, E_2}$ Ammonia

前指数項：

$$A_1 = 2.67 \times 10^5 \text{ s}^{-1}, \quad A_2 = 3.21 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

活性化エネルギー：

$$E_1 = 74.2 \text{ kJ/mol}, \quad E_2 = 82.4 \text{ kJ/mol}$$

Uric acid $\xrightarrow{A_1, E_1}$ Intermediate $\xrightarrow{A_2, E_2}$ Ammonia

前指数項：

$$A_1 = 2.94 \times 10^5 \text{ s}^{-1}, \quad A_2 = 3.51 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

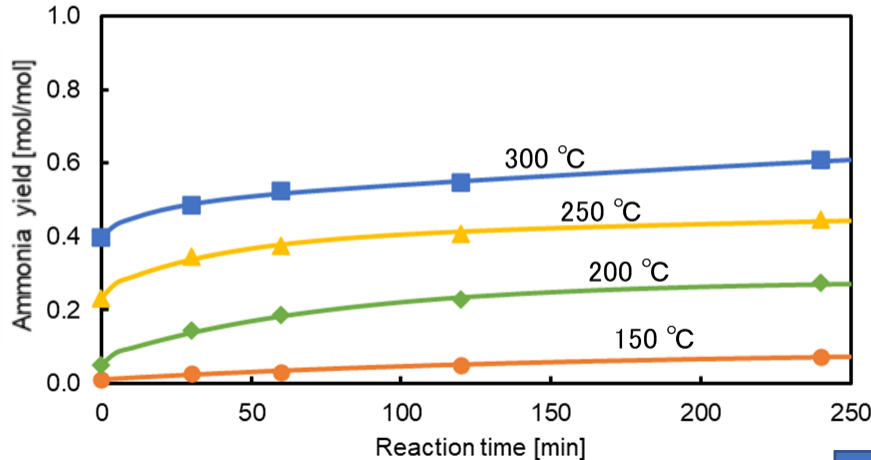
活性化エネルギー：

$$E_1 = 84.6 \text{ kJ/mol}, \quad E_2 = 87.0 \text{ kJ/mol}$$

➡ アンモニア生成速度の速い窒素分は尿酸

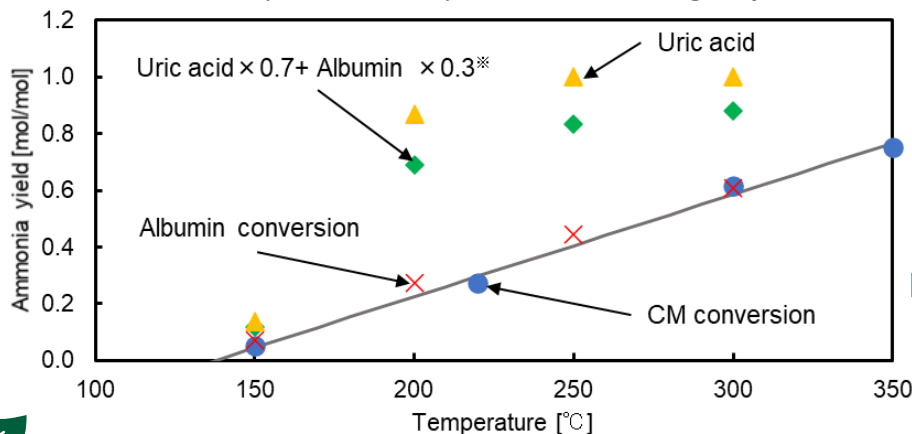
タンパク質からのアンモニア回収（バッチ式反応器）

Ammonia yield (Albumin)



- すべての反応温度において、反応時間 120 min と 240 min の間のアンモニア収率の増加は10 % 未満
- 300 °C 以下の反応温度では、240 min 以下の反応時間で最大約60%の収率

Relationship between temperature and convergent yield

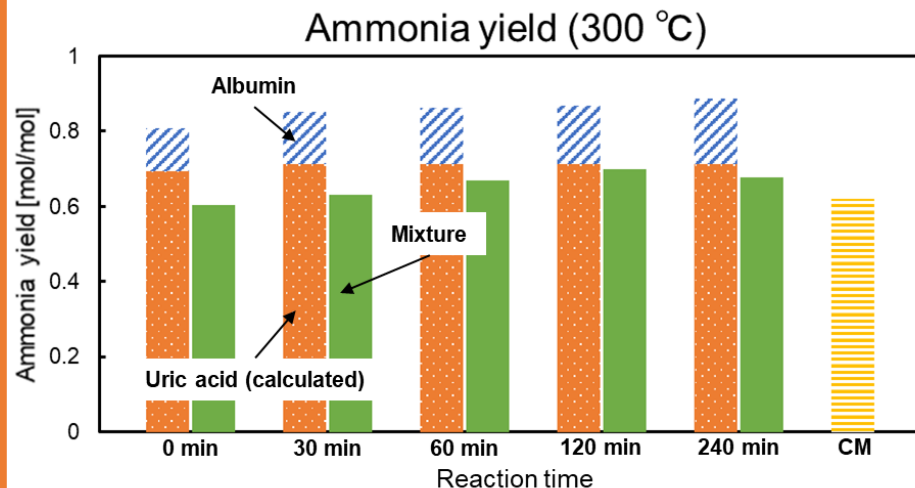


- 尿酸 × 0.7 + アルブミン × 0.3
➤ 鶏糞

(200 °C 以上)

- 尿酸の自然分解による影響の可能性
- 尿酸の分解における尿酸濃度の影響の可能性
- タンパク質と尿酸の相互作用の可能性
- アンモニア生成における初期アンモニア量の影響の可能性

尿酸とタンパク質の相互作用

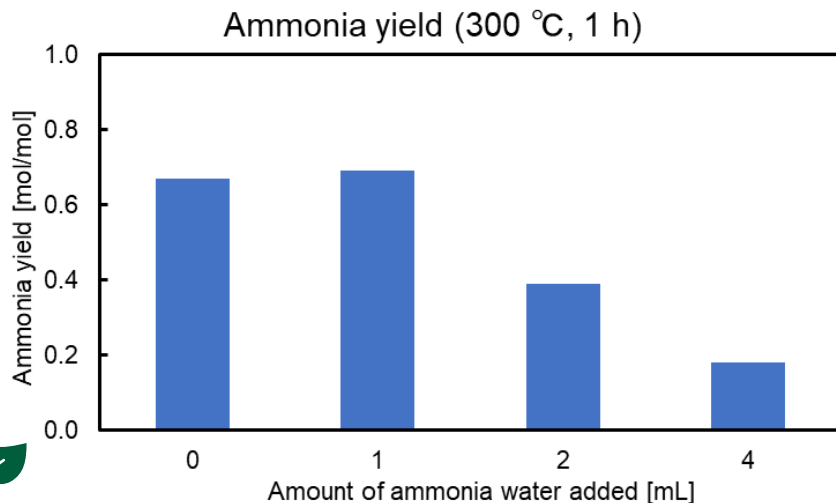


➤ 尿酸 × 0.7 + アルブミン × 0.3
≫ 混合物 > 鶏糞 (300 °C)

➤ 混合物からのアンモニア生成は
70 %を超えない

➡ 尿酸とタンパク質の相互作用
の可能性

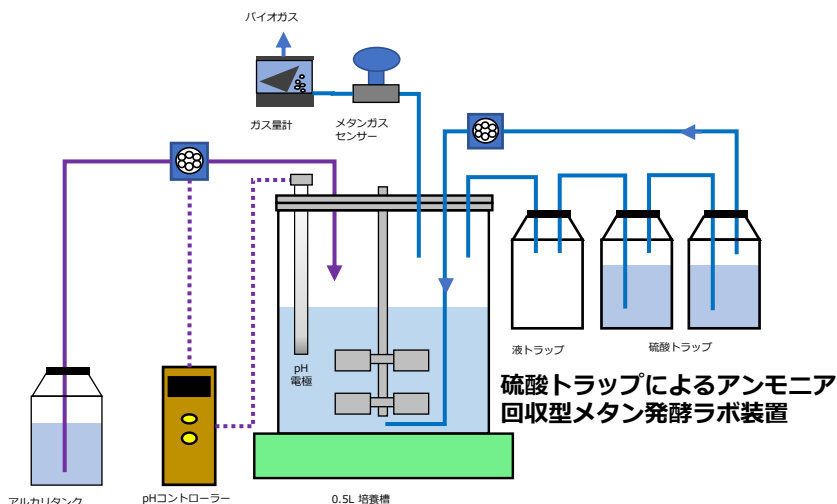
初期アンモニア量の影響



➤ アンモニア水の添加量が2 mLを
超えてからアンモニア収率の大幅
な減少を確認

➡ 初期アンモニア量の影響の可能性

硫酸トラップによるアンモニア回収型メタン発酵システムによるメタン発酵を阻害しないアンモニア回収指針



連続メタン発酵運転条件

水理的滞留時間30日において、鶏糞全窒素（23.8g-N/kg-乾燥鶏糞*）の80%がアンモニアに転換と仮定

*第2章 第2章 - 畜産環境技術研究所
http://www.chikusan-kankyo.jp/tdt/tdt_02.pdf

アンモニア生成速度 $R = 26.4 \text{ mg-N/L/h}$

連続アンモニア回収メタン発酵条件における定常アンモニア濃度 C_S

$$C_S = \frac{R}{k_r} = \frac{26.4}{0.0269} = 980 \text{ [mg-N/L]}$$

回分処理における発酵槽内アンモニア濃度変化

$$\frac{dC}{dt} = -k_r C$$

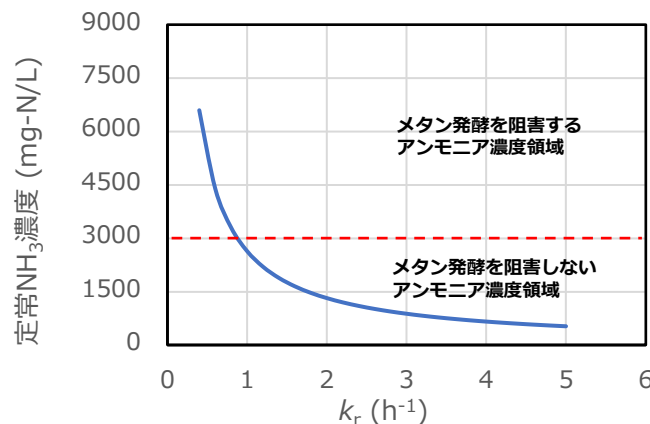
C: アンモニア濃度、 k_r : アンモニア回収定数

ラボ装置における最適アンモニア回収メタン発酵条件

Reaction tank volume	500 mL
Reaction tank pH	9.0
Reaction tank temperature	55°C
Stirring speed	350 rpm
Gas recycle rate	400 mL/L/min

アンモニア回収定数 $k_r = 2.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$

アンモニア回収定数と定常 NH_3 濃度との関係

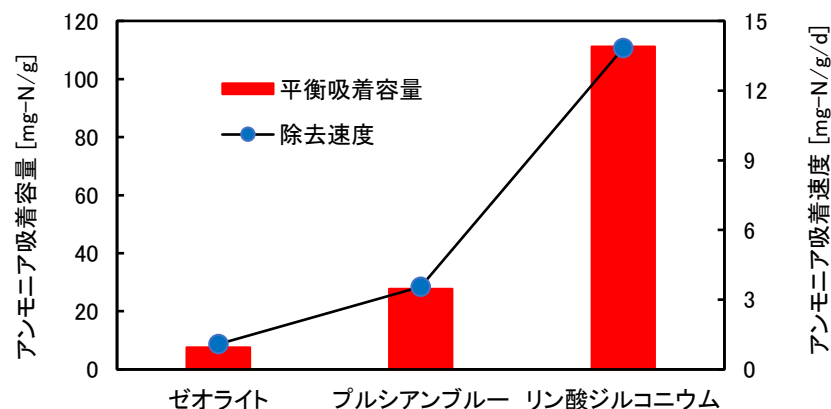


$k_r > 1$ に設定することにより、メタン発酵を阻害しないアンモニア濃度鶏糞の連続メタン発酵が可能

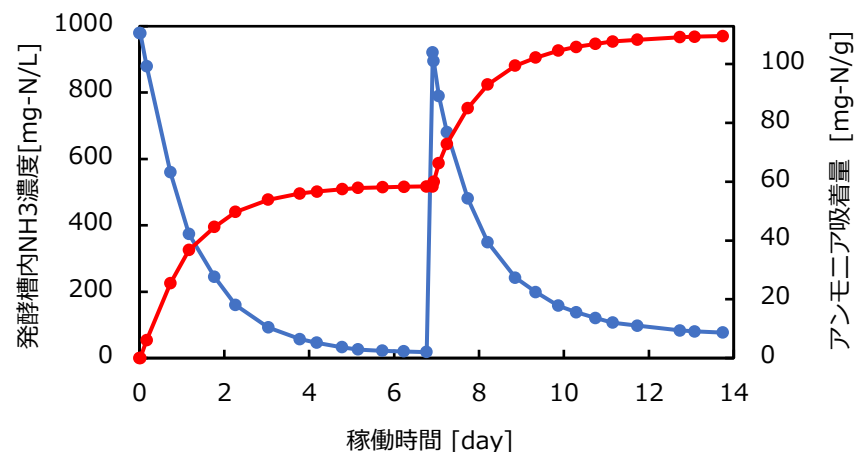
電解水素生産に直接利用可能かつ既存材より高性能新規アンモニア吸着剤

アンモニア吸着剤: リン酸ジルコニウム (α -ZrP, 市川研開発)

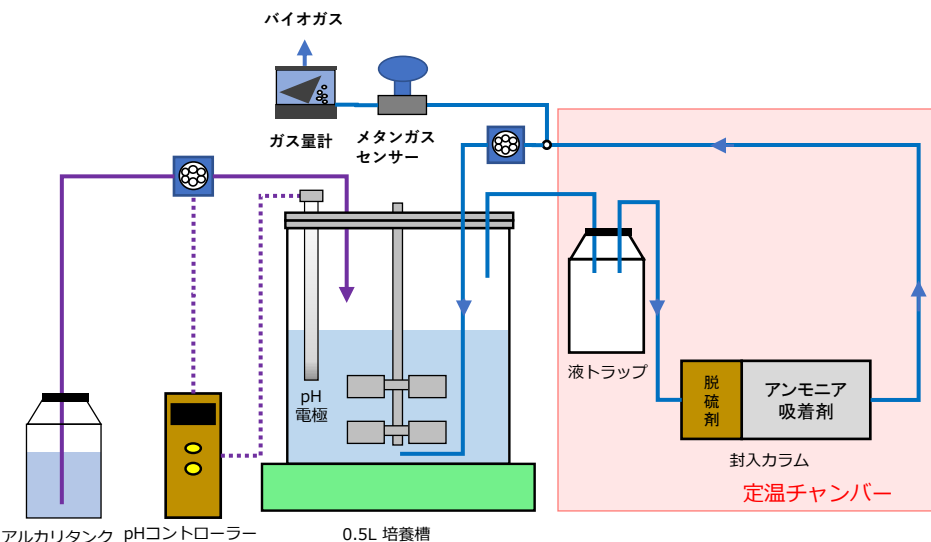
- 吸着容量: 110 mg-N/g-担体
- 下限アンモニア濃度: 20mg-N/L
- 最大吸着量まで変化しない吸着速度
- 硫酸とラップとは異なりアンモニアガスとして回収可能



各種吸着材のアンモニア吸着性能

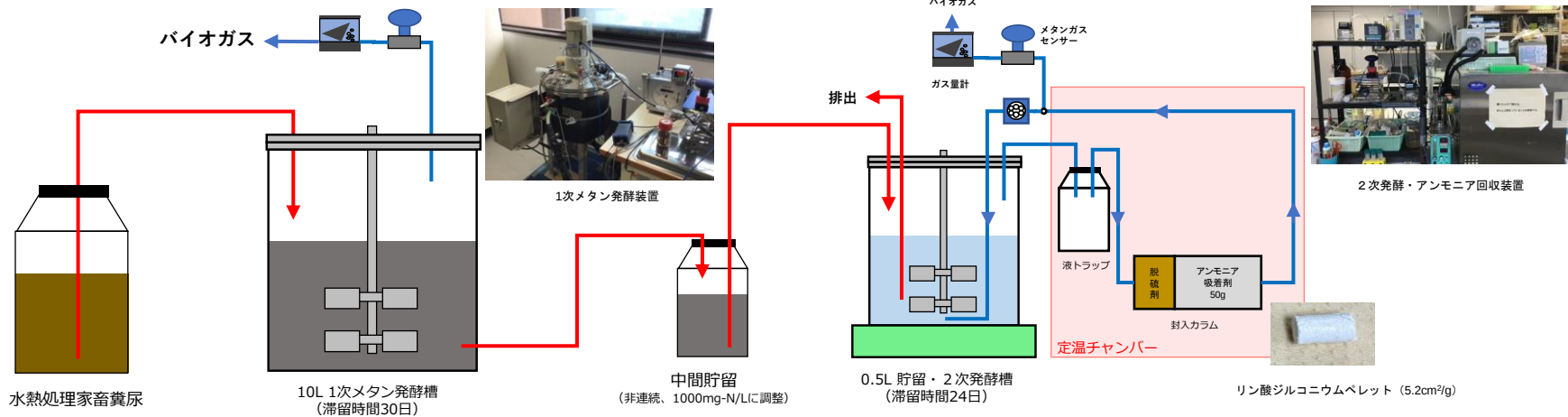


リン酸ジルコニウムを用いたアンモニア吸着による発酵槽内アンモニア濃度の継時変化

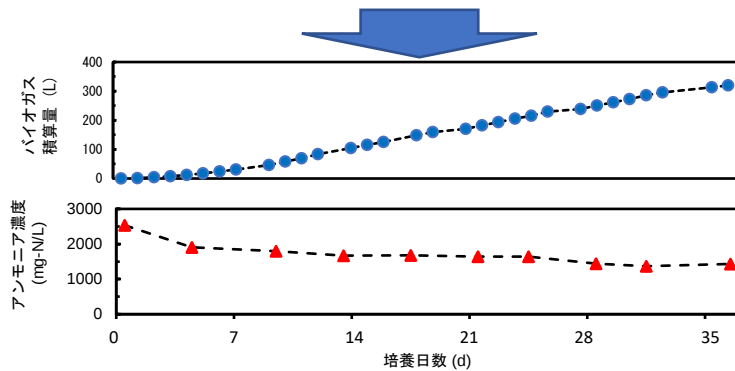


培養槽容積 [L]	0.5
pH [-]	9
発酵槽温度 [°C]	55
装置内温度 [°C]	55
ポンプ吐出速度 [mL/L/min]	300
攪拌速度 [rpm]	350
リン酸ジルコニウム [g]	10
吸着材粒径 [μm]	Ave 200~300

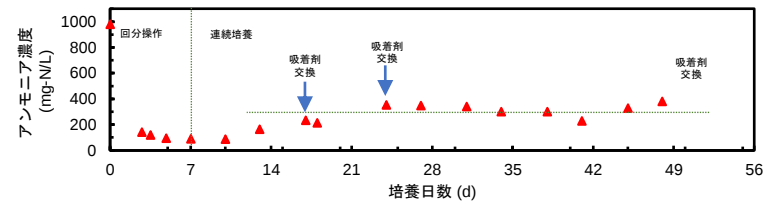
リン酸ジルコニウム吸着材を用いた家畜糞尿のメタン-アンモニア回収に成功



家畜糞尿からのメタン生成に及ぼす水熱処理の影響を調べ、最適な水熱処理条件を見いだした。



安定した水熱処理家畜糞尿のメタン生成
(本実験後実施した未処理家畜糞尿と同等)



安定した連続培養でのアンモニア回収

リン酸ジルコニウム吸着材を用いた連続アンモニア回収モデルも作成し、80%以上のアンモニア回収率を達成する操作条件も見いだした。

アンモニア回収型メタン発酵プロセスの簡易な設計およびスケールアップ指針として活用できる重要な成果

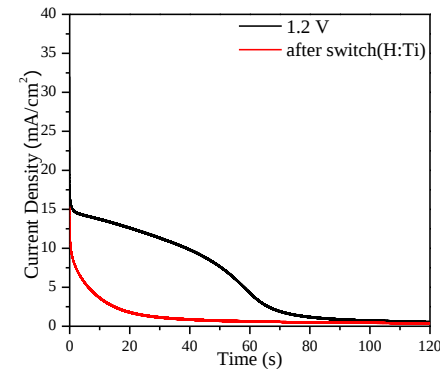
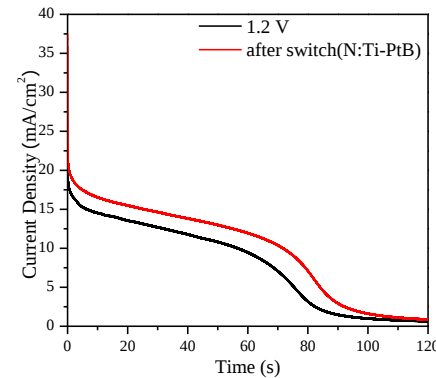
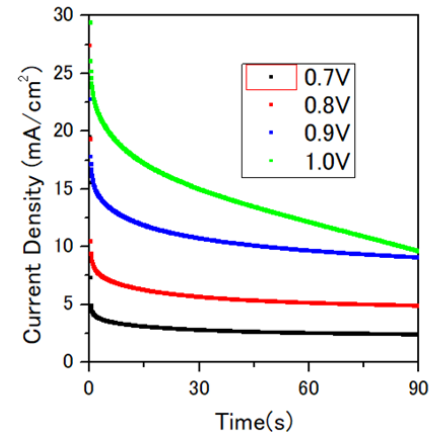
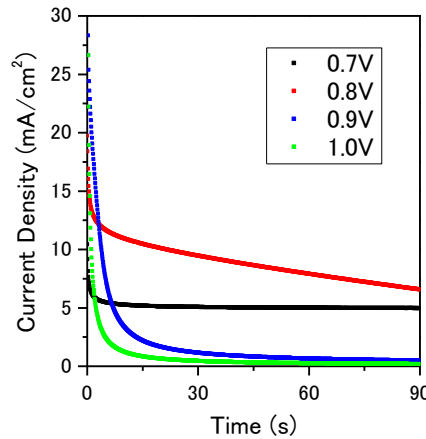
アンモニア水電解時のリフレッシュ効果

窒素発生極にめっき処理によりTi板に白金黒を付与した電極，水素発生極には処理していないTi板を用い，低電圧電解を一定の経過時間行い，そのまま電圧を変化させた際の電流プロファイル（左図）と，電圧を変化さえる前にリフレッシュ処理として逆バイアス処理を行った電流プロファイル（右図）

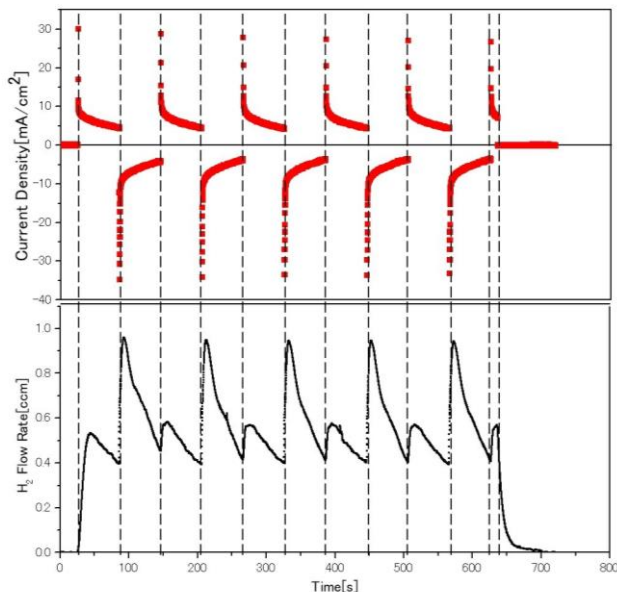
→リフレッシュ処理により，電圧値と電流値に正の相関がみられる

上述と同様の組み合わせで電解プロファイルを得た後，窒素発生極のみ（左図）および水素発生極のみ（右図）Pristineに交換した際の電流プロファイル比較

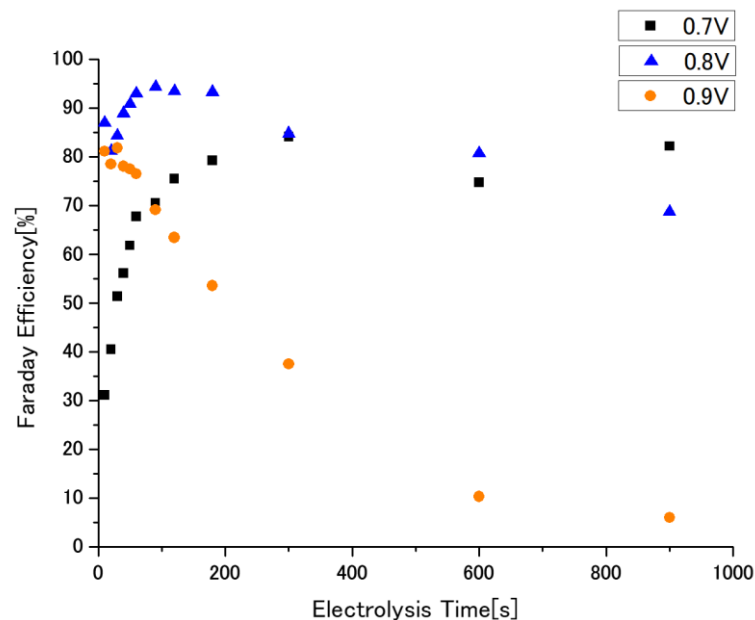
→電解時における電流値の低下は，主として窒素発生極側に原因があることが明らかとなった



最適なリフレッシュ効果



印加電圧0.8V, 電解時間60sの
測定結果



60秒ごとに電極の正と負を入れ替えた際の電解プロファイルと水素発生量（左図）およびそれぞれの電解電圧における電解効率について、リフレッシュ処理を行うまでのタイミングでまとめたもの（右図）

→電解条件として、**0.8V**の電圧を付与し、**100秒**程度ごとにリフレッシュ処理を行う事が、高い電流効率を示せる

スケールアップの指針

単セルのアンモニア水電解最適条件

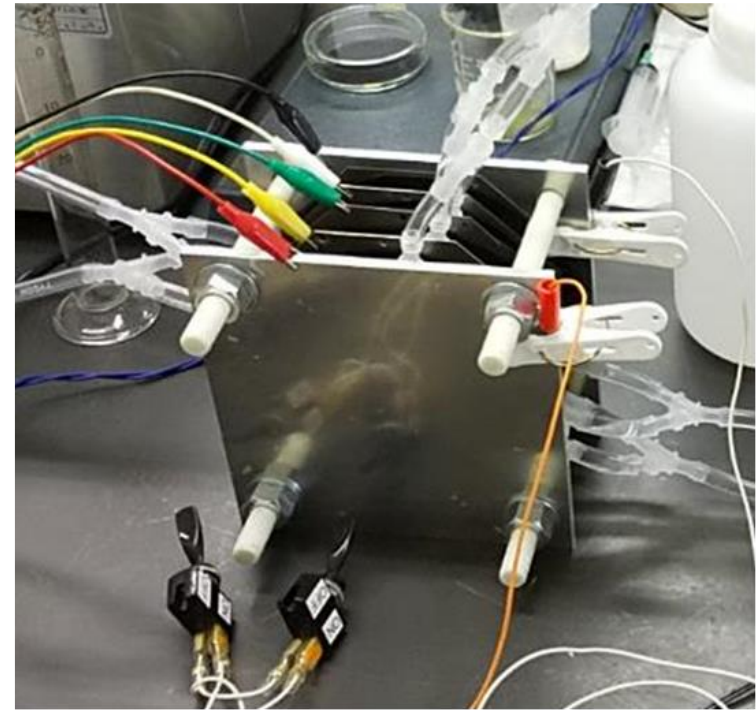
$$0.8\text{V} \times 10\text{mA/cm}^2$$

1kWの電解処理を想定

$$0.8\text{ V} \times 0.01\text{ A/cm}^2 \times S\text{ cm}^2 = 1\text{ kW}$$

電極の総面積： $125,000\text{ cm}^2 = 12.5\text{ m}^2$

→→ 単セルに流れる電流
 $1250\text{ A} = 1.25\text{ kA}$

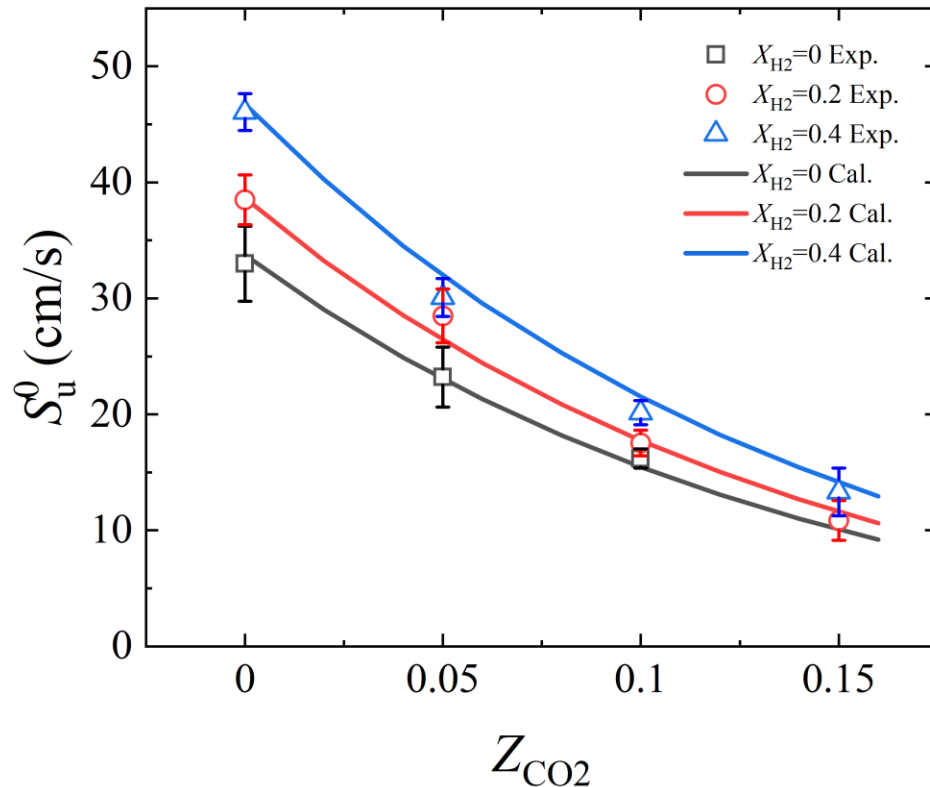


4段直列の試作電解セル

直列に**50セル**ほど直列接続（ユニット化）することを想定（ 2500 cm^2 ）

ユニット電圧：40 V，ユニット電流：25 A

層流燃焼速度



$$S_u^0 = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_n^0 = \frac{S_n^0}{\sigma}$$

S_u^0 : 層流燃焼速度

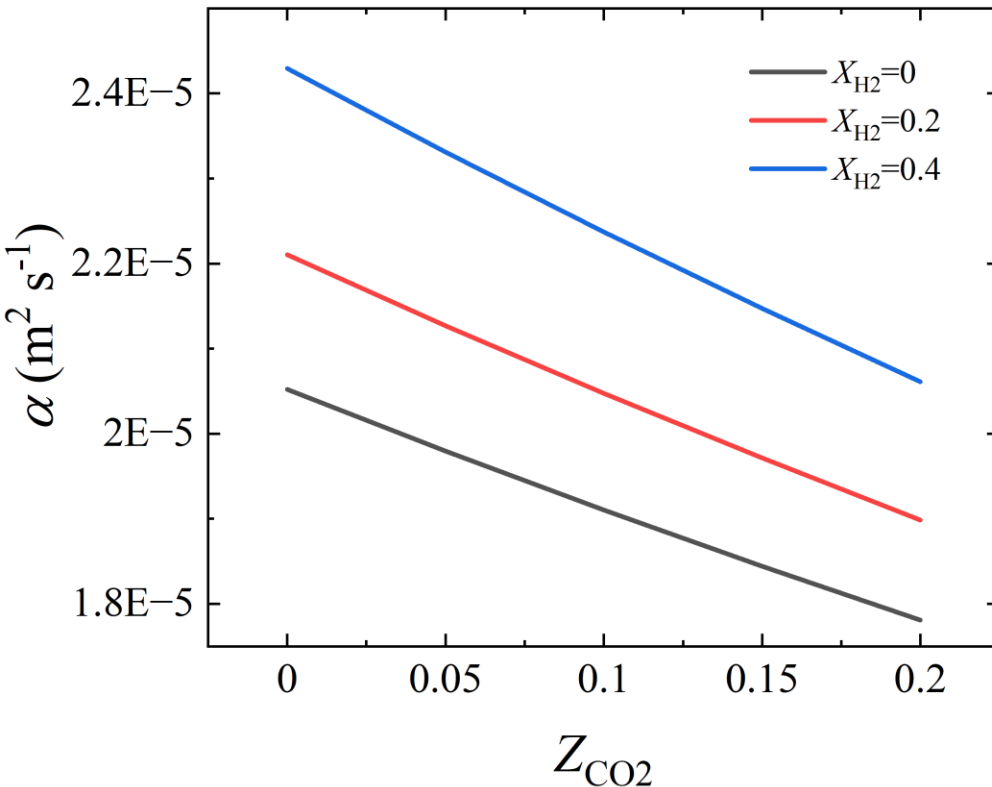
ρ_b : 既燃混合気密度

ρ_u : 未燃混合気密度

σ : 膨張率

- 実験値は計算値とよく一致した
- 層流燃焼速度は水素添加率の増加によって上昇するが、二酸化炭素希釈率が増加すると層流燃焼速度は減少する傾向を示した。

熱物性的な影響



$$S_u^0 \approx \frac{1}{\rho_u} \sqrt{\frac{\lambda \omega}{C_p}}$$
$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho_u C_p}$$

S_u^0 : 層流燃焼速度

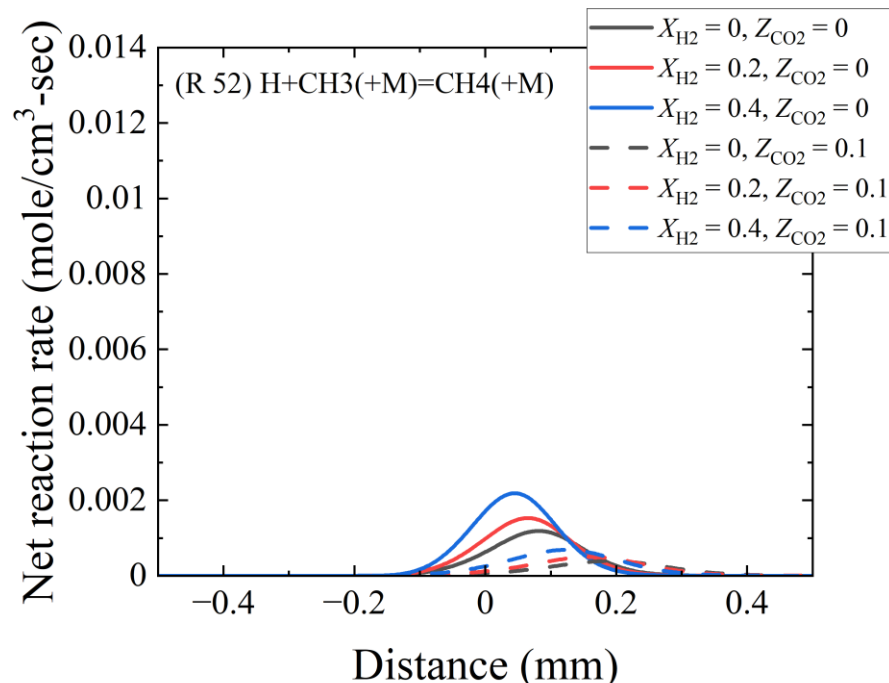
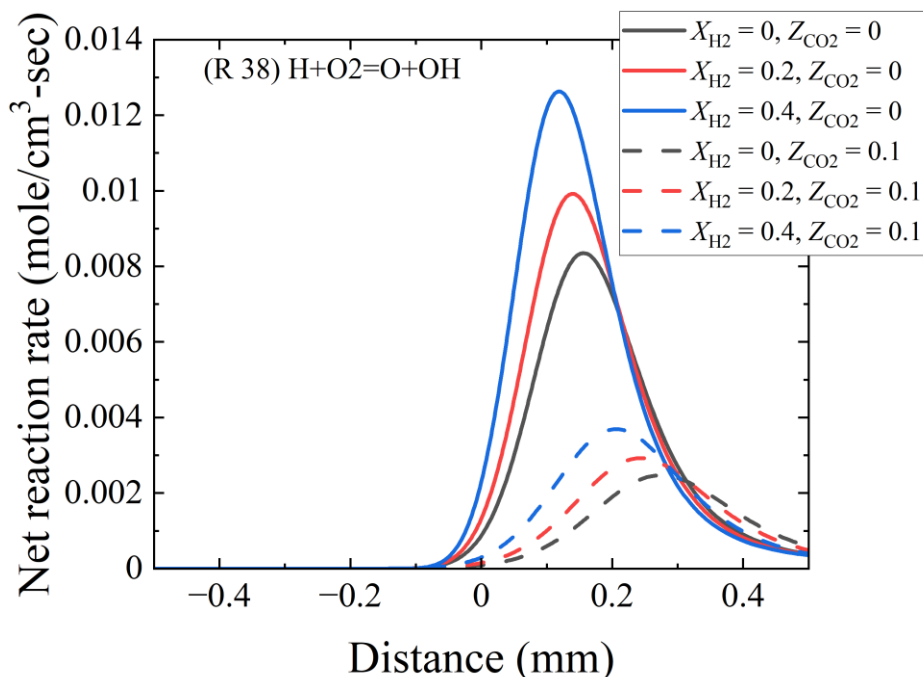
ρ_u : 未燃混合気密度

λ : 熱伝導率 α : 熱拡散率

ω : 反応速度 C_p : 定圧比熱

- 熱拡散率は層流燃焼速度と同じく水素添加率の増加によって上昇するが、二酸化炭素希釈率が増加すると層流燃焼速度は減少する傾向を示した

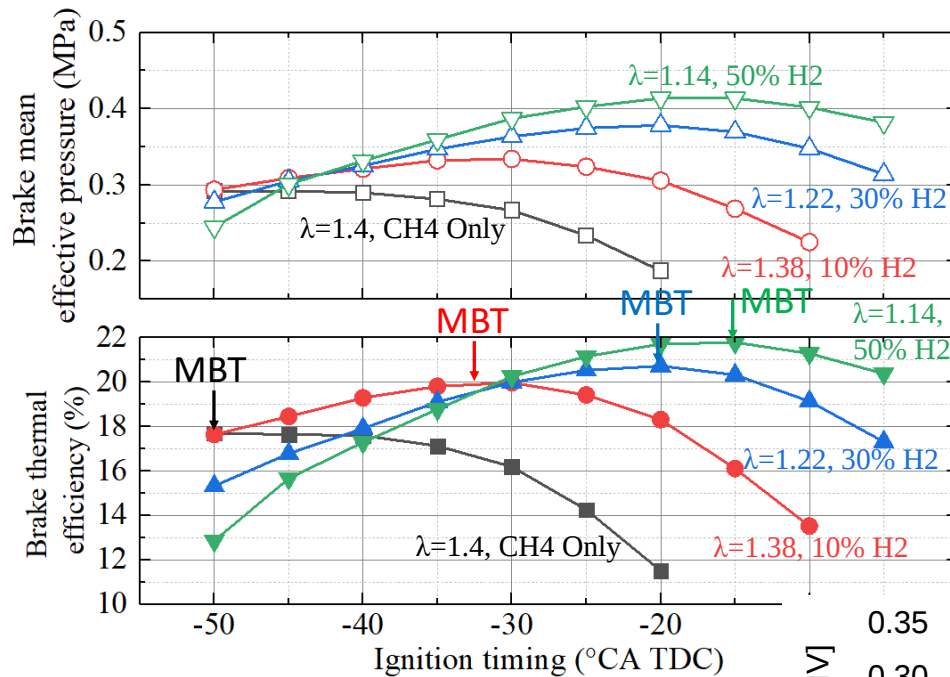
化学反応機構による影響



- 層流燃焼速度に対して最も正の感度を持つ (R 38) の反応速度は水素添加によって大きく上昇する。
- 層流燃焼速度に対して最も負の感度を持つ (R 52) の反応速度は水素添加によって大きく上昇するが、上昇の割合は (R 38) に比べて小さい。

水素添加により (R 38) が促進され、反応帯中のラジカル濃度が上昇
燃焼速度が増加する

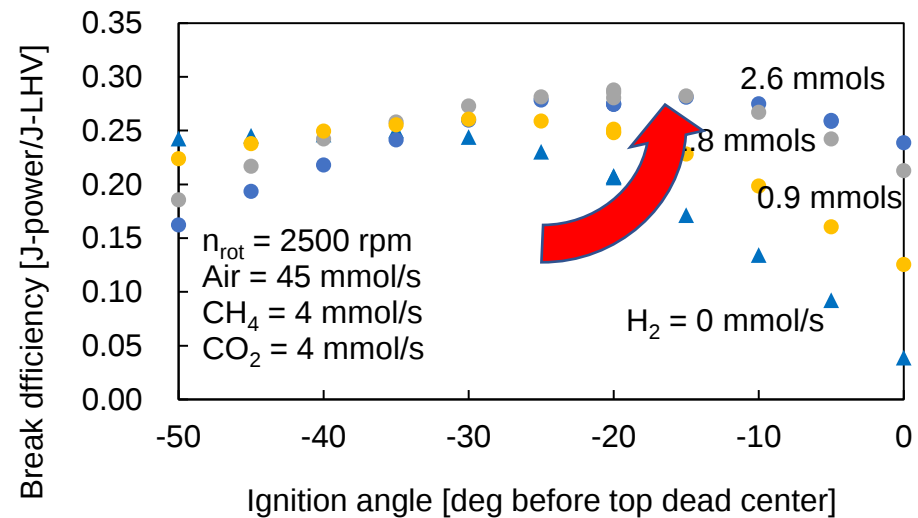
水素の直接噴射



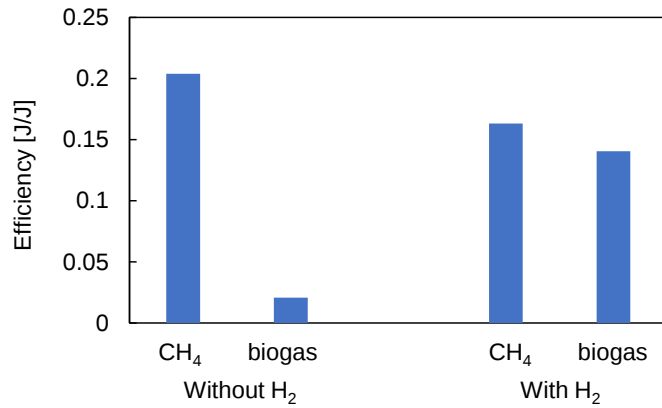
メタンへの水素の混合

今回のエンジンに替えて6倍の大きさの自動車のガソリンエンジンを用いることを考えれば、熱損失の割合は6割にすることができ、熱効率は56.3%となることが予想される。この場合のシステム全体の熱効率は34.7%と計算され、目標の34%を達成

エンジンへの水素の直接噴射



連結運転

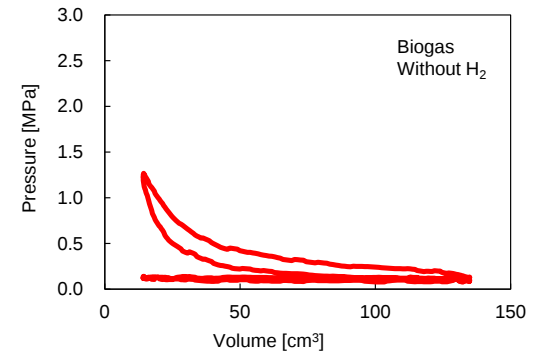
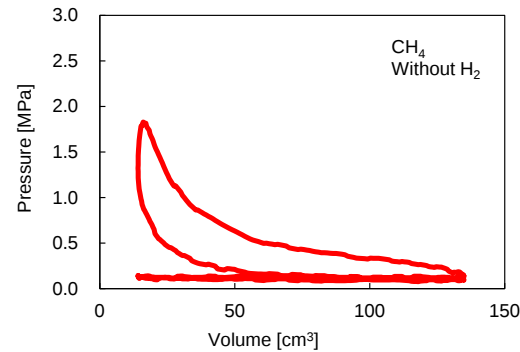


連結運転にも成功

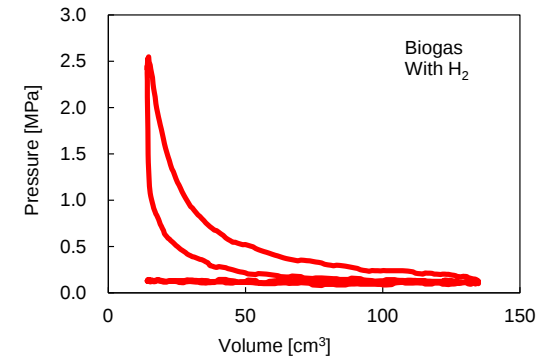
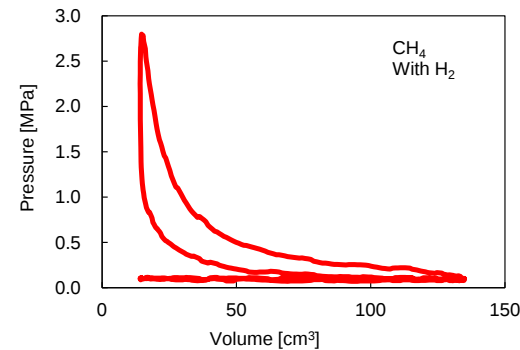
メタン

バイオガス

水素噴射なし



水素噴射あり



研究目標の達成状況

水熱前処理 畜産廃棄物中の窒素分の50%以上をアンモニアに変換することを目標、十分に50%以上の変換が可能。特に、尿酸が迅速にアンモニアに分解し、その後、タンパク質がゆっくりと分解される反応機構を確認。

高温メタン発酵 80%のアンモニアを回収しながらメタン生成を実現することを目標、回分操作時には想定通り80%以上のアンモニア回収率を達成。高温処理により電解水素生産に直接使用できるアンモニア回収が可能な新規吸着剤を用いた連続アンモニア回収を実証。

アンモニア電気分解 電解電圧を0.8Vまで落とすことを目標とし、実際に0.8Vでのアンモニア水電解を実現。反応中間体により、電極表面の活性点が減少する現象を確認、印加電圧と電解時間には電流効率を高効率化する上で最適な条件が存在。印加電圧0.8Vで電解時間50s~180s。

希薄燃焼 水素添加を行い、プロセス効率を34%を目指した。今回用いたエンジンは特に小型のものであり、比表面積が大きいことから熱損失が大きく、単純な燃焼実験でこの効率は得られていないが、実機でより大型のエンジンを用いて運転することによって目標値は超えられる目処。

連結運転とシステム評価 実際に水熱前処理を行った家畜排泄物を含む原料から高温メタン発酵でバイオガスを得ることに成功し、さらにこのガスを用いてエンジンの運転を行うことができた。

 研究目標に掲げた目標は十分に達成された。

研究成果の発表状況

項目	件数
論文（査読あり）	3
論文（査読なし）	1
学会発表	40
知的財産	0
「国民との科学・技術対話」	17
マスコミ等への公表・報道	2
受賞	1

付録

(1) 水熱前処理

第27回気候変動枠組条約締約国会議

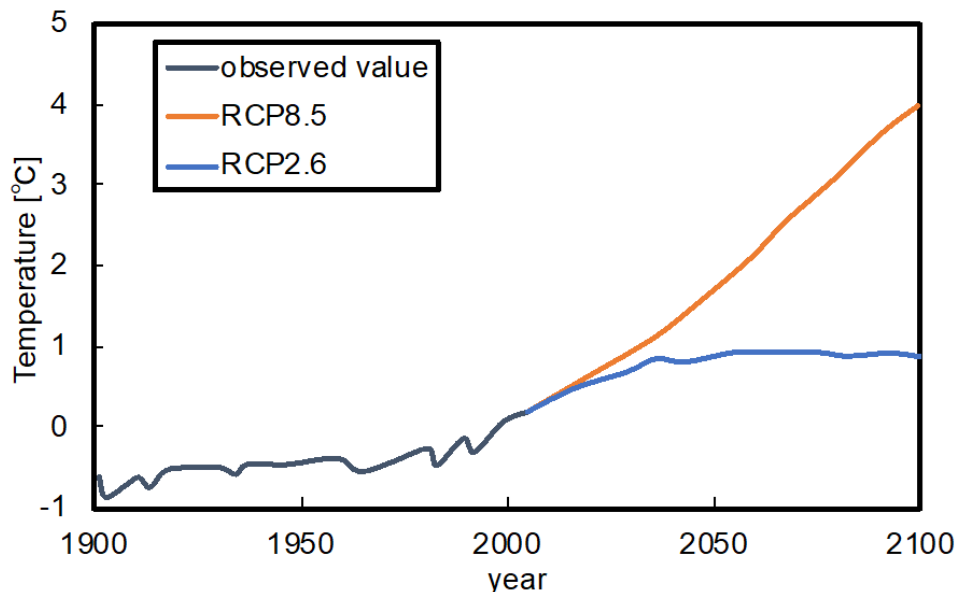
地球温暖化問題

- 平均気温上昇を 1.5°C 以下
- 現時点で 1.1°C 上昇

→世界の二酸化炭素排出量2030年までに2010年比で約45 %削減

化石燃料の問題

- 二酸化炭素の排出
- コークスや飛行機の燃料は現在電気で代替不可

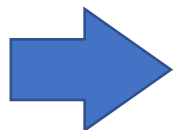


RCP:代表濃度経路シナリオ (Representative Concentration Pathways)

RCP8.5: 高位参照シナリオ (世紀末の放射強制力 8.5 W/m^2)

RCP2.6: 低位安定化シナリオ (世紀末の放射強制力 2.6 W/m^2)

2030年までの期間が
「勝負の10年」



バイオマス

- 化石燃料の代替可能
- カーボンニュートラル
- 遍在性が少ない



畜産排泄物

問題 ・ アンモニア放出による大気汚染
・ 地下水などの水質汚染

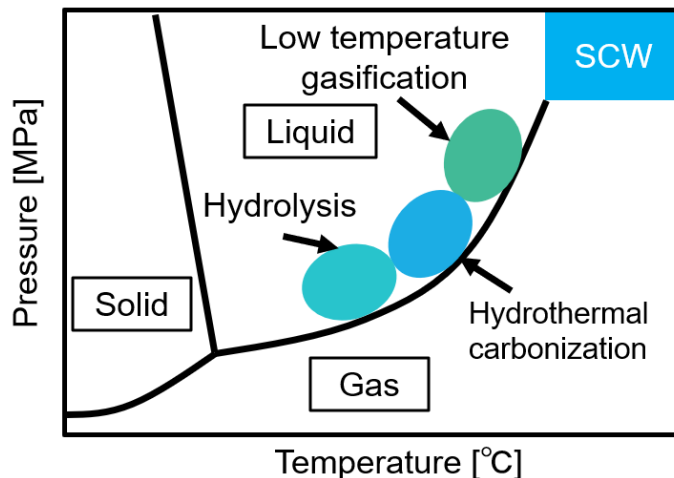
利用方法 ・ 堆肥化 ・ メタン発酵

畜産排泄物には窒素が多く含まれる

➡ 家畜排泄物に含まれる窒素は、
アンモニアとなりメタン発酵を阻害する。



水熱処理

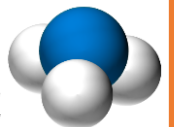


高温高圧の水を用いた処理方法

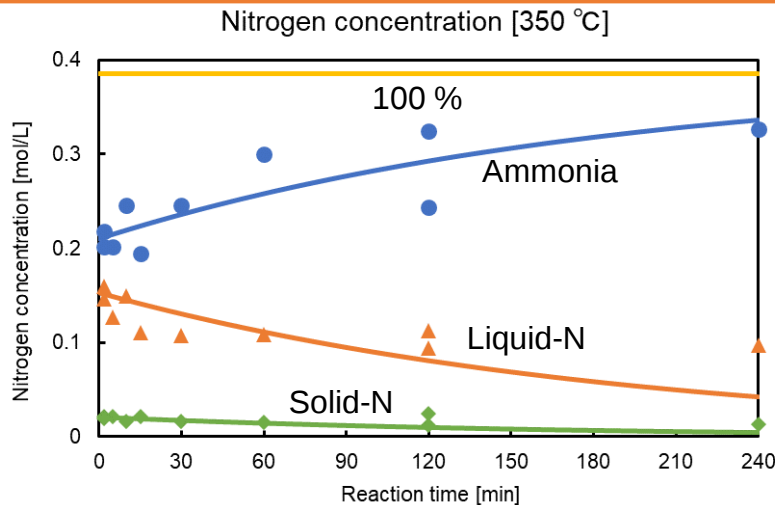
利点

- ・ 乾燥工程が必要ない
- ・ メタン発酵のエネルギー回収率の増加
- ・ 有用な化学物質が生成可能

➡ 窒素分はアンモニアとして回収可能



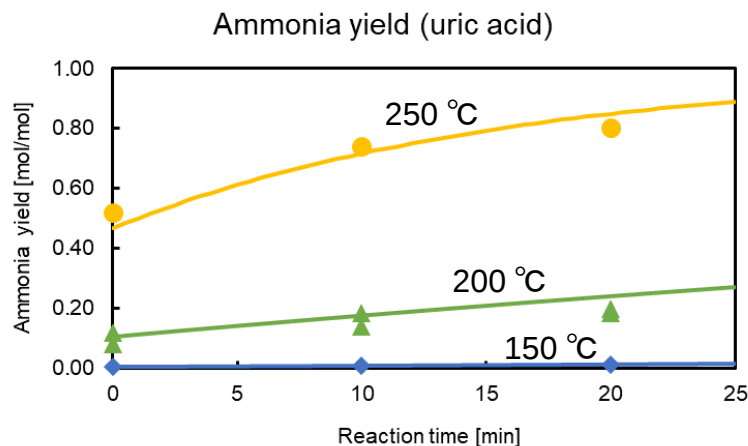
既往の研究



- 昇温と降温の時間中に約40-50 %がアンモニアとして回収可能
- 反応時間が4 hになることによるアンモニア収率の増加は約30 %



アンモニアの生成速度が速い窒素と生成速度が遅い窒素に分けることが可能



前指数項：

$$A_1 = 2.94 \times 10^5 \text{ s}^{-1}, \quad A_2 = 3.51 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

活性化エネルギー：

$$E_1 = 84.6 \text{ kJ/mol}, \quad E_2 = 87.0 \text{ kJ/mol}$$

研究の目的

水熱処理を用いて鶏糞からアンモニアを回収し、
メタン発酵の原料として利用可能にする



鶏糞と尿酸の水熱分解におけるアンモニア生成については
確認されているが、その詳細の挙動が確認されていない

- 水熱条件下における鶏糞中の窒素分の各温度における
回収可能なアンモニア量を知ること
- 鶏糞からのアンモニア生成の挙動を、尿酸とタンパク質からの
アンモニア生成から確認すること

原料

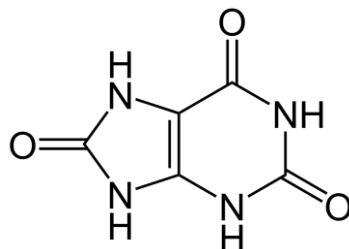
鶏糞(ケージ飼)

Sample	Moisture [kg-H ₂ O/kg-wet]	Ash content [kg-ash/kg-dry]	Nitrogen content [kg-N/kg-dry]	Ammonia nitrogen [kg-N/kg-N]
Chicken manure 1 (CM 1)	0.431	0.249	0.0561	0.061
Chicken manure 2 (CM 2)	0.658	n/a	0.0572	n/a

- 乾燥鶏糞に含まれる窒素の約70%は尿酸、30%は未消化のタンパク質に由来している

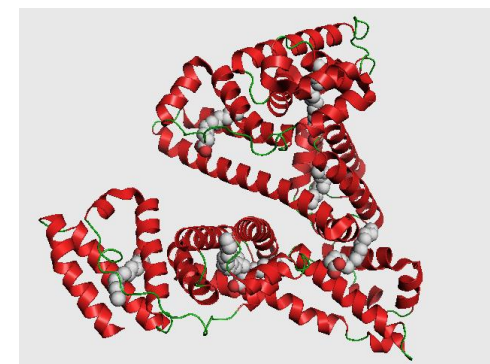
尿酸

- 化学式
 $C_5H_4N_4O_3$
- 分子量
168 g/mol

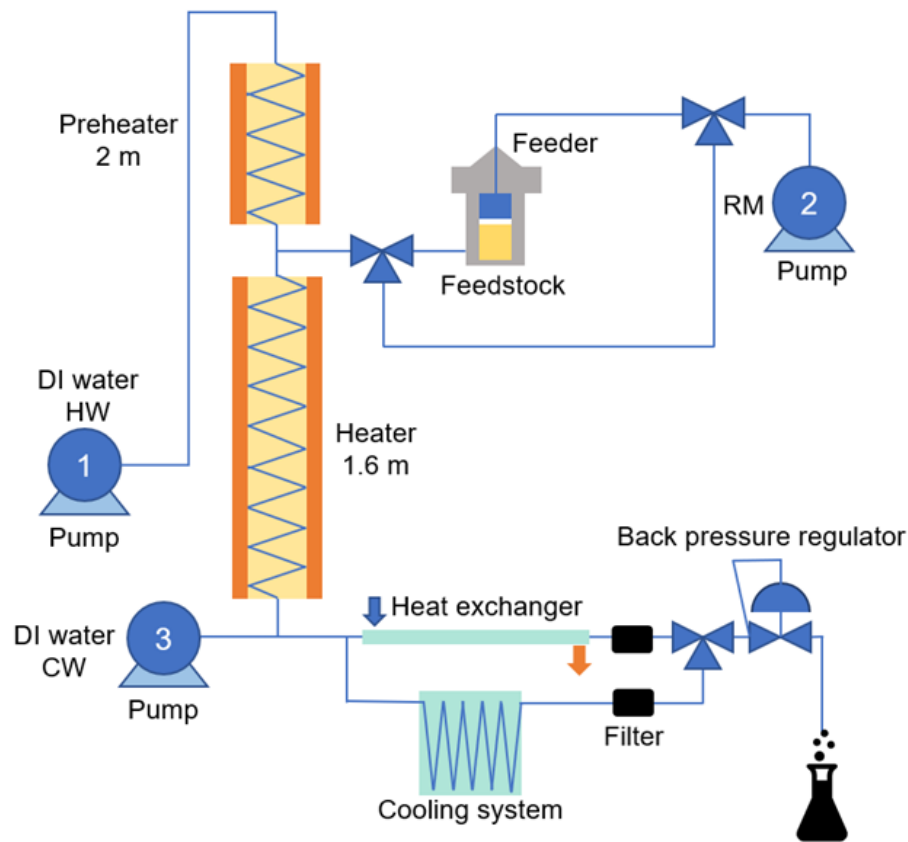


アルブミン

- タンパク質の一種
- C: 46.0 wt%
H: 7.61 wt%
N: 13.48 wt%



連続式反応器



(DI water: deionized water, HW: hot water, RM: raw material, CW: cooling water)

実験条件

Feedstock	dry chicken manure (DCM)	
N content of DCM	0.048 kg-N/kg-dry	
RM concentration	2.0 g-dry/kg-all	
Particle size	Less than 250 μm	
Pressure	25 MPa	
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	150	300
Residence time [s]	5, 10, 60, 120	10, 20
HW: RM: CW	1:1:2	

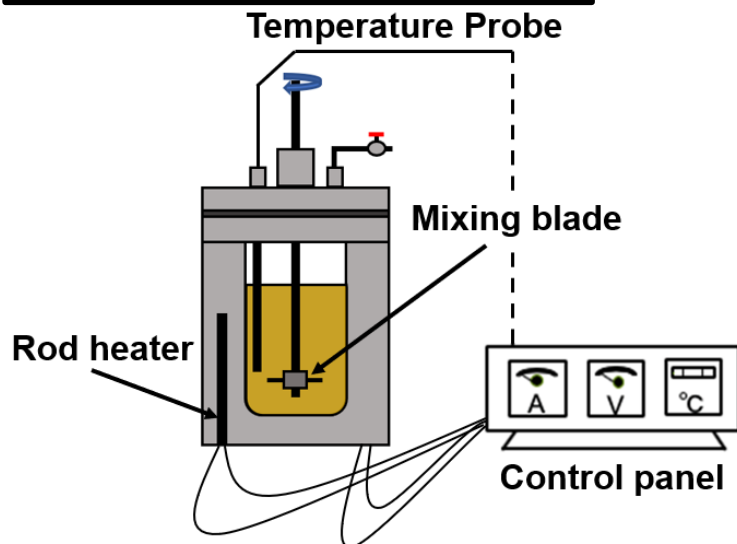
分析装置

- イオンクロマトグラフィー

$$\text{Ammonia yield} = \frac{\text{Amount of ammonia produced}}{\text{Nitrogen in initial chicken manure.}}$$

バッチ式反応器

最大容量 : 300 mL
最大許容圧力 : 50 MPa
最高温度 : 600 °C



分析装置

- イオンクロマトグラフィー
- 尿酸アッセイキット

実験条件

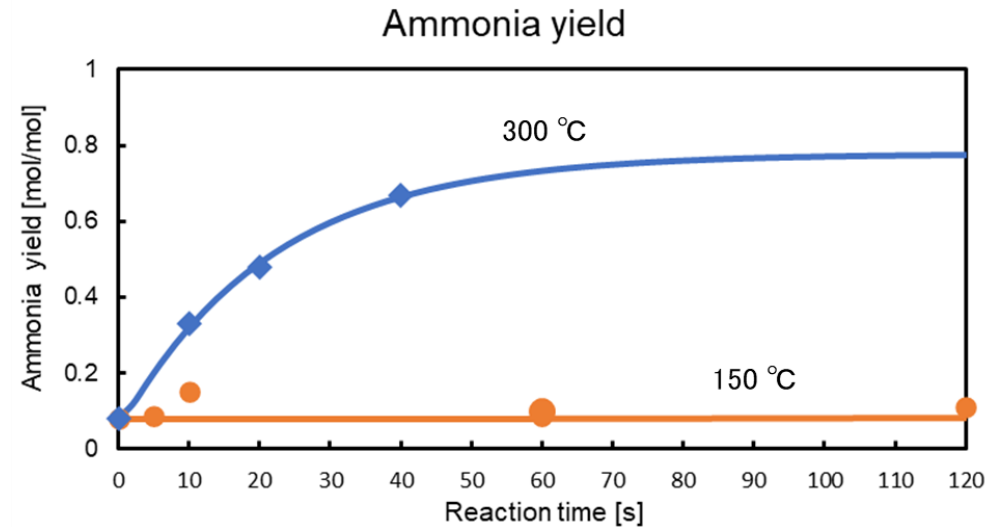
Feedstock	Conc. [kg/kg-feed]	Temp. [°C]	Reaction time [min]
CM 1	0.10	150	10, 120, 360
		220	0, 60, 180, 240
CM 2	0.10	200	0, 10, 20
		150	0, 30, 60, 120, 240
Albumin	0.010	200	0, 30, 60, 120, 240
		250	0, 30, 60, 120, 240
		300	0, 30, 60 [‡] , 120, 240
		350	30
Uric acid	0.010	300	60 [‡]
Mixture [†]	0.020	300	0, 30, 60 [‡] , 120, 240

[†]A mixture with a ratio of uric acid-derived nitrogen and albumin-derived nitrogen of 7:3.

[‡]In some runs at 300 °C, 60 min experiment, an additional ammonia water(28 %) is added to 100 g of feedstock.

$$\text{Ammonia yield} = \frac{\text{Amount of ammonia produced}}{\text{Nitrogen in initial feedstock.}}$$

短時間処理によるアンモニア回収 (連続式反応器)



- 150 °Cでは、アンモニア収率の増加は5 %に達しなかった。
- 300 °Cでは、反応時間40 sでアンモニア収率は67 %に到達した。
- アンモニア生成速度の速い窒素分は鶏糞中の窒素分の70 %

生成速度の速い窒素 $\xrightarrow{A_1, E_1}$ Intermediate $\xrightarrow{A_2, E_2}$ Ammonia

前指数項：

$$A_1 = 2.67 \times 10^5 \text{ s}^{-1}, \quad A_2 = 3.21 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

活性化エネルギー：

$$E_1 = 74.2 \text{ kJ/mol}, \quad E_2 = 82.4 \text{ kJ/mol}$$



Uric acid $\xrightarrow{A_1, E_1}$ Intermediate $\xrightarrow{A_2, E_2}$ Ammonia

前指数項：

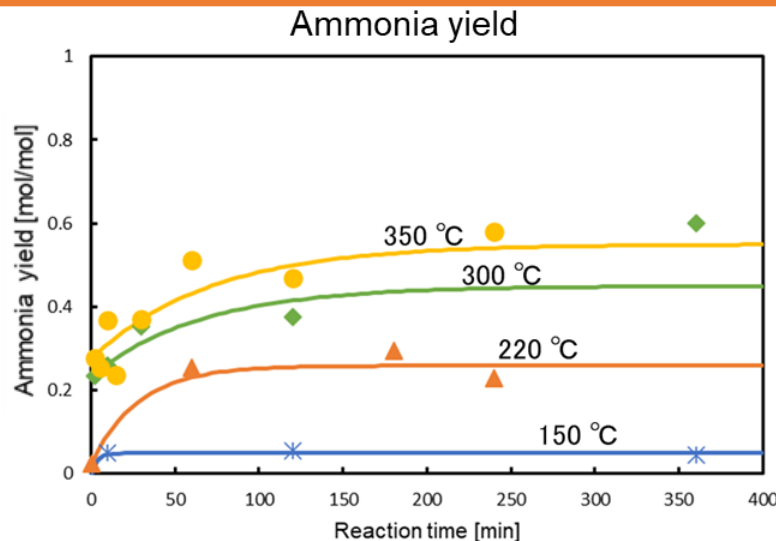
$$A_1 = 2.94 \times 10^5 \text{ s}^{-1}, \quad A_2 = 3.51 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

活性化エネルギー：

$$E_1 = 84.6 \text{ kJ/mol}, \quad E_2 = 87.0 \text{ kJ/mol}$$

➡ アンモニア生成速度の速い窒素分は尿酸である可能性

鶏糞からのアンモニア回収(バッチ式反応器)



アンモニアへの最大変換率

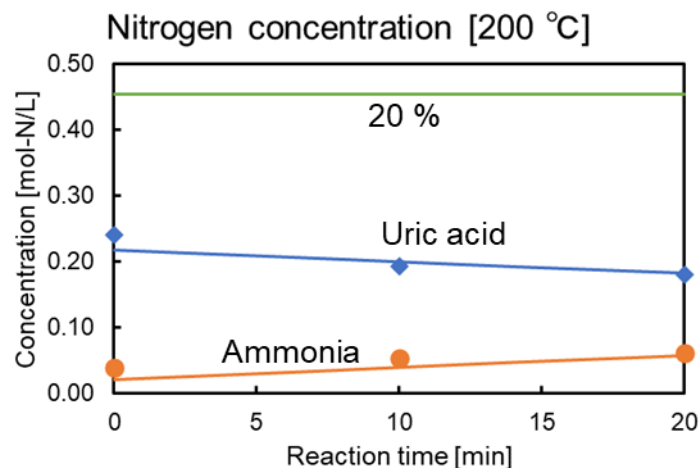
150 °C : 0.05 mol/mol

220 °C : 0.26 mol/mol

300 °C : 0.45 mol/mol

350 °C : 0.58 mol/mol

➡ 反応温度350 °C以下ではアンモニアへの変換率は最大で約60 %

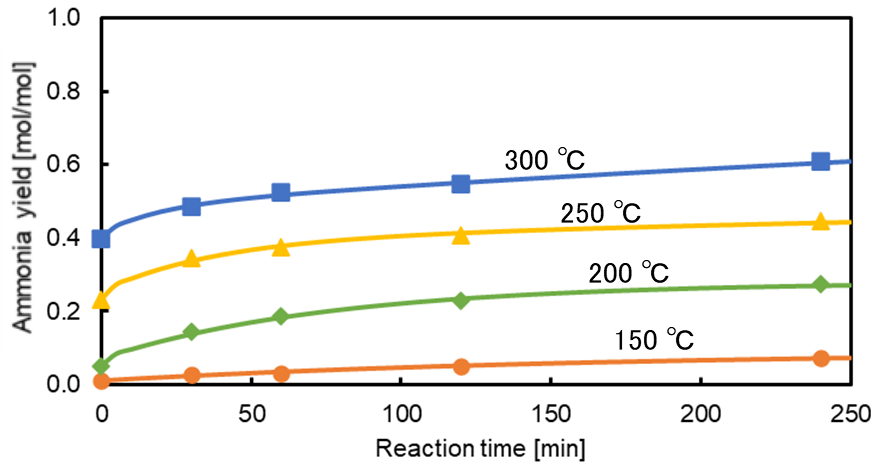


➤ 尿酸からのアンモニア生成量と鶏糞からのアンモニア生成量の良い一致

➡ 200 °C程度では、尿酸以外の鶏糞中の窒素分からはアンモニアが生成されない可能性

タンパク質からのアンモニア回収(バッチ式反応器)

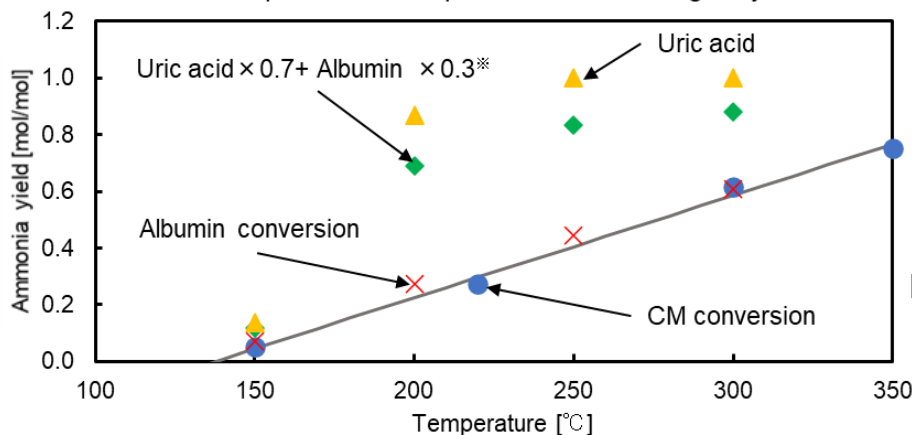
Ammonia yield (Albumin)



- すべての反応温度において、反応時間 120 min と 240 min の間のアンモニア収率の増加は10 %未満
- 300°C以下の反応温度では、240 min以下の反応時間で最大約60%の収率



Relationship between temperature and convergent yield

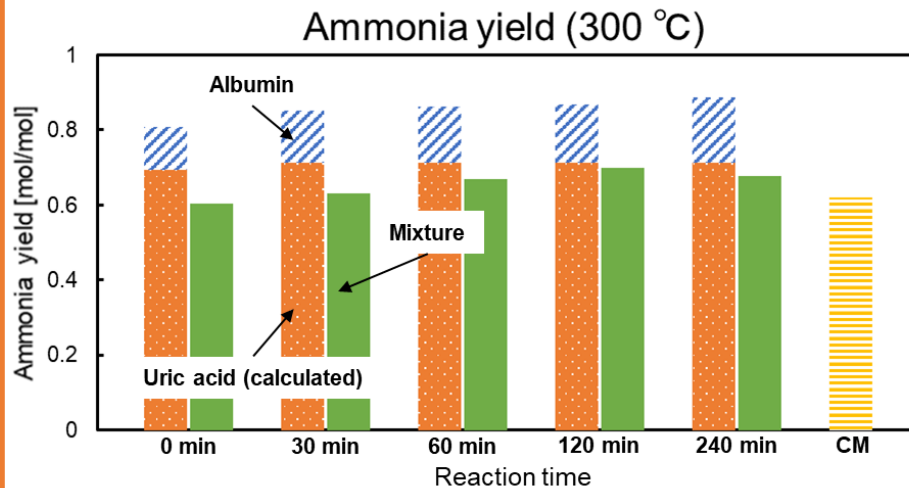


- 尿酸 × 0.7 + アルブミン × 0.3
 >> 鶏糞

(200 °C以上)

- 尿酸の自然分解による影響の可能性
- 尿酸の分解における尿酸濃度の影響の可能性
- タンパク質と尿酸の相互作用の可能性
- アンモニア生成における初期アンモニア量の影響の可能性

尿酸とタンパク質の相互作用

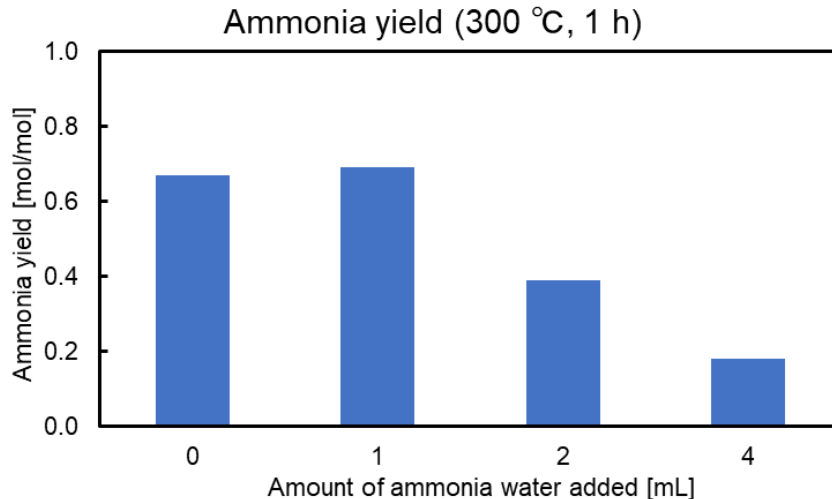


➤ 尿酸 × 0.7 + アルブミン × 0.3
➤ 混合物 > 鶏糞 (300 °C)

➤ 混合物からのアンモニア生成は70 %を超えない

➡ 尿酸とタンパク質の相互作用の可能性

初期アンモニア量の影響



➤ アンモニア水の添加量が2 mLを超えてからアンモニア収率の大幅な減少を確認

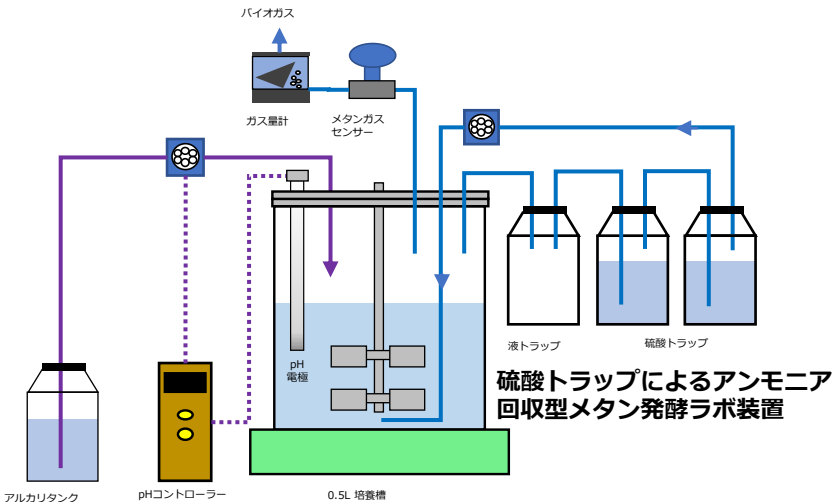
➡ 初期アンモニア量の影響の可能性

結論

- アンモニアの生成速度が速い窒素分は尿酸である可能性が示唆された。
- 水熱処理条件下での、鶏糞に含まれる窒素からのアンモニア生成特性を確認した。
- 鶏糞、尿酸、タンパク質のそれぞれから回収できるアンモニア量には上限があることを確認した。
- 尿酸とタンパク質のアンモニア生成から予想される鶏糞からのアンモニア生成量は、実際の鶏糞から生成されるアンモニア量と異なった。
- タンパク質と尿酸の間には相互作用があること、原料の初期に含まれるアンモニアが収率に影響を及ぼすことが確認された。

(2) 高温メタン発酵

成果1) 硫酸トラップによるアンモニア回収型メタン発酵システムによるメタン発酵を阻害しないアンモニア回収指針を得た



回分処理における発酵槽内アンモニア濃度変化

$$\frac{dC}{dt} = -k_r C$$

C: アンモニア濃度、 k_r : アンモニア回収定数

ラボ装置における最適アンモニア回収メタン発酵条件

Reaction tank volume	500 mL
Reaction tank pH	9.0
Reaction tank temperature	55°C
Stirring speed	350 rpm
Gas recycle rate	400 mL/L/min

$$\text{アンモニア回収定数 } k_r = 2.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

連続メタン発酵運転条件

水理学的滞留時間30日において、鶏糞全窒素（23.8g-N/kg-乾燥鶏糞*）の80%がアンモニアに転換と仮定

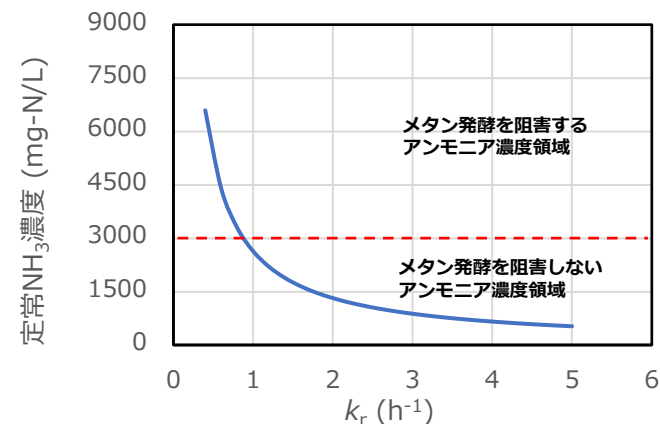
*第2章 第2章 - 畜産環境技術研究所
http://www.chikusan-kankyo.jp/tdt/tdt_02.pdf

$$\text{アンモニア生成速度 } R = 26.4 \text{ mg-N/L/h}$$

連続アンモニア回収メタン発酵条件における定常アンモニア濃度 C_S

$$C_S = \frac{R}{k_r} = \frac{26.4}{0.0269} = 980 \text{ [mg-N/L]}$$

アンモニア回収定数と定常NH₃濃度との関係

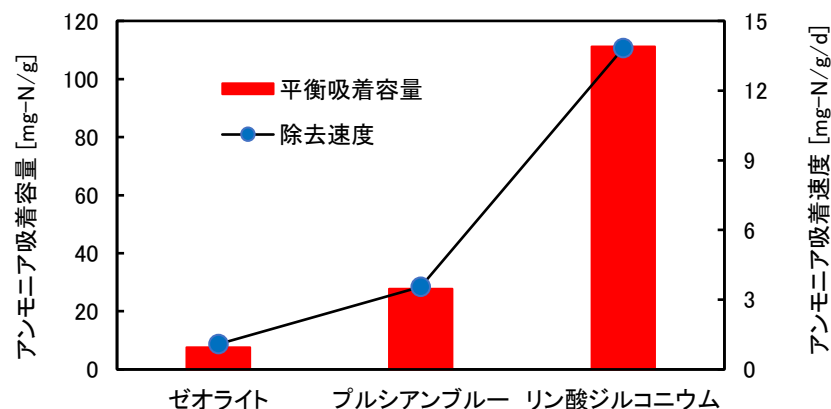


$k_r > 1$ に設定することにより、メタン発酵を阻害しないアンモニア濃度鶏糞の連続メタン発酵が可能

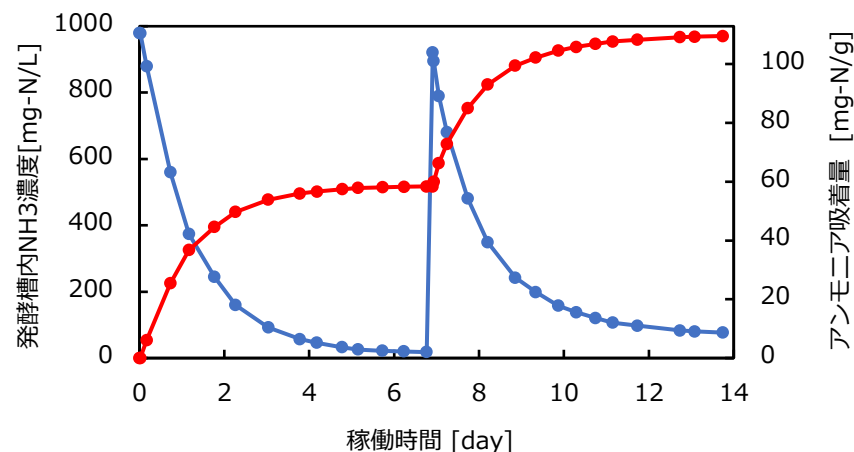
成果2) 電解水素生産に直接利用可能かつ既存材より高性能新規アンモニア吸着剤の発見した

アンモニア吸着剤: リン酸ジルコニウム (α -ZrP, 市川研開発)

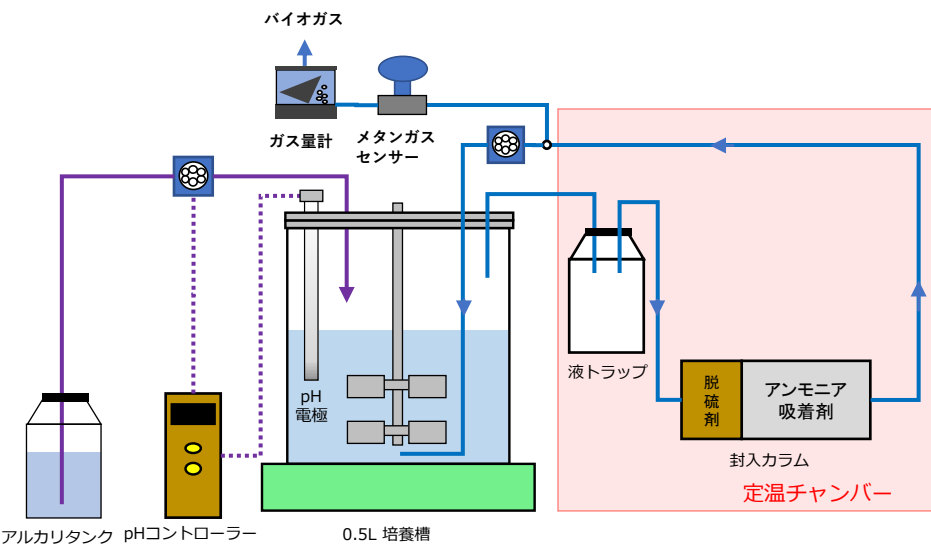
- 吸着容量 : 110 mg-N/g-担体
- 下限アンモニア濃度: 20mg-N/L
- 最大吸着量まで変化しない吸着速度
- 硫酸とラップとは異なりアンモニアガスとして回収可能



各種吸着材のアンモニア吸着性能

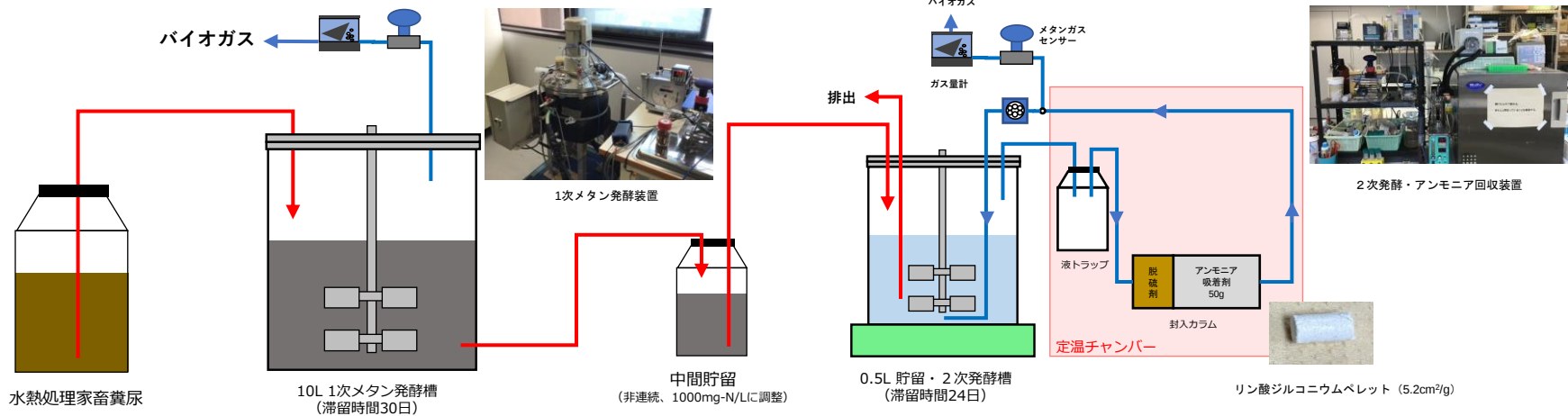


リン酸ジルコニウムを用いたアンモニア吸着による発酵槽内アンモニア濃度の継時変化

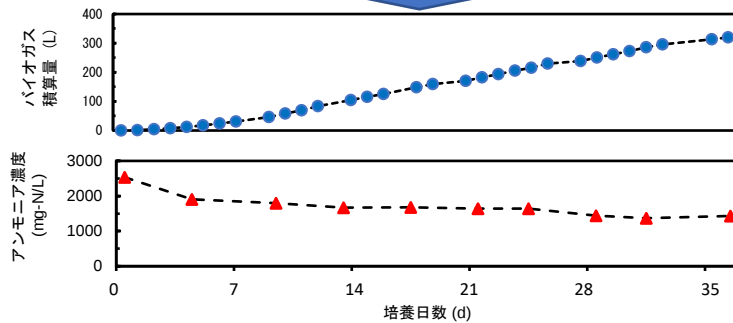


培養槽容積 [L]	0.5
pH [-]	9
発酵槽温度 [°C]	55
装置内温度 [°C]	55
ポンプ吐出速度 [mL/L/min]	300
攪拌速度 [rpm]	350
リン酸ジルコニウム [g]	10
吸着材粒径 [μ m]	Ave 200~300

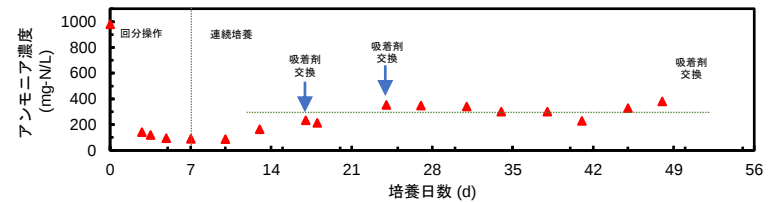
成果3) リン酸ジルコニウム吸着材を用いた家畜糞尿のメタン-アンモニア回収に成功した



家畜糞尿からのメタン生成に及ぼす水熱処理の影響を調べ、
最適な水熱処理条件を見いだした。



安定した水熱処理家畜糞尿のメタン生成
(本実験後実施した未処理家畜糞尿と同等)

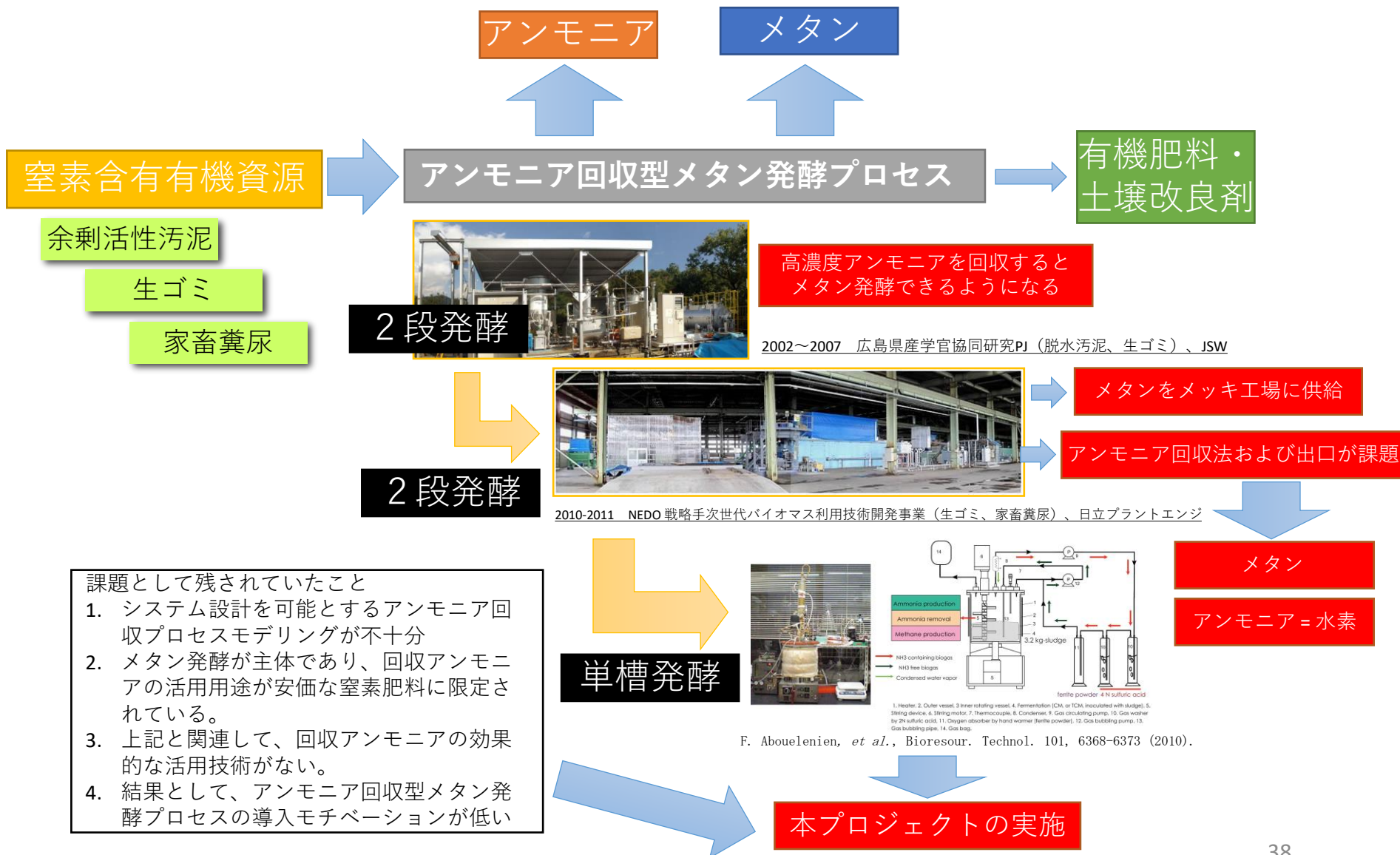


安定した連続培養でのアンモニア回収

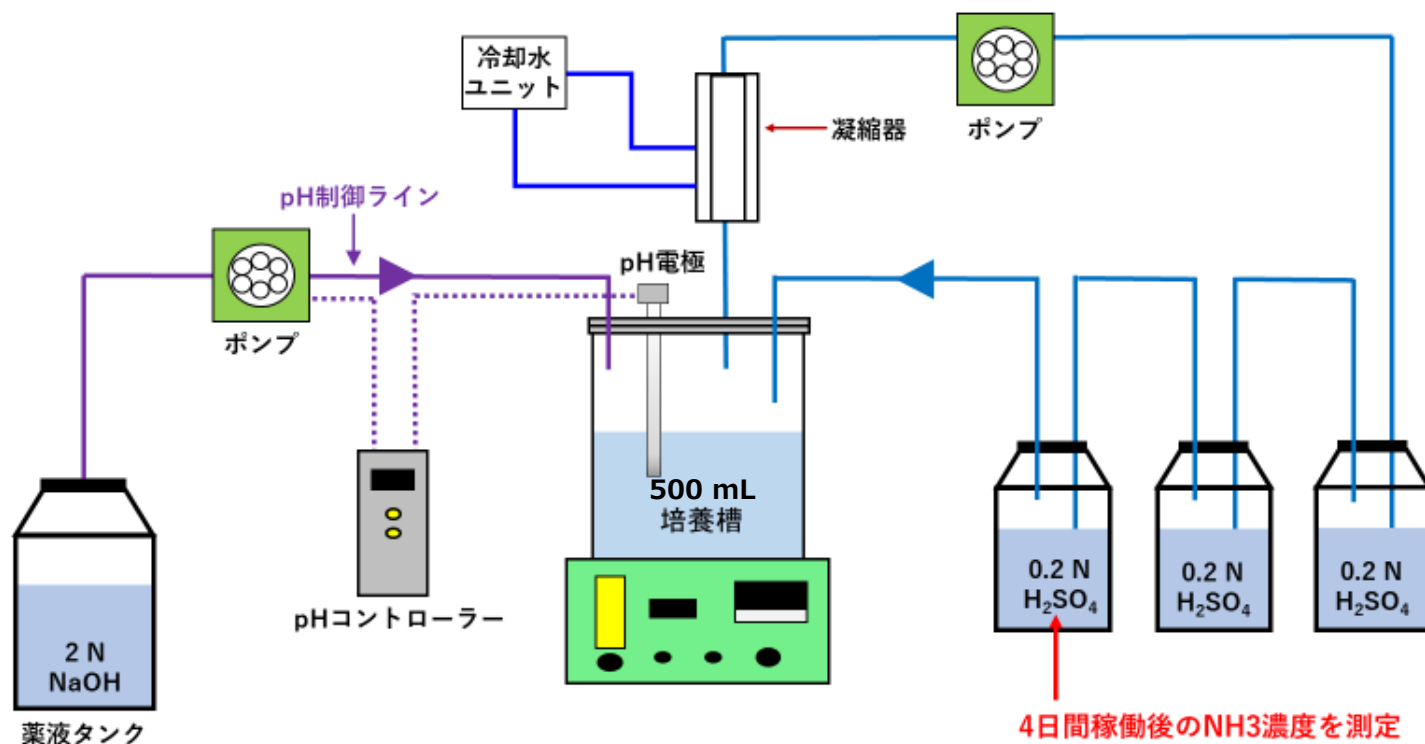
リン酸ジルコニウム吸着材を用いた連続アンモニア回収モデルも作成し、80%以上のアンモニア回収率を達成する操作条件も見いだした。

アンモニア回収型メタン発酵プロセスの簡易な設計およびスケールアップ指針として活用できる重要な成果

有機資源からの生物的アンモニア回収型メタン発酵プロセス開発における、これまでの研究実績（中島田）



硫酸トラップによるアンモニア回収型メタン発酵システムの詳細



F. Abouelenien, *et al.* (2010) *Bioresour. Technol.* 101, 6368.

硫酸トラップアンモニア回収における各種操作パラメータの最適条件を決定した

操作パラメーター	操作範囲
反応槽内pH	8.0～9.0 (メタン発酵範囲)
反応槽内温度	50～60 °C (高温メタン発酵範囲)
反応槽攪拌速度	0 - 700 rpm
ガス循環速度	100 - 1000 mL/L/min

アンモニア回収の動特性評価

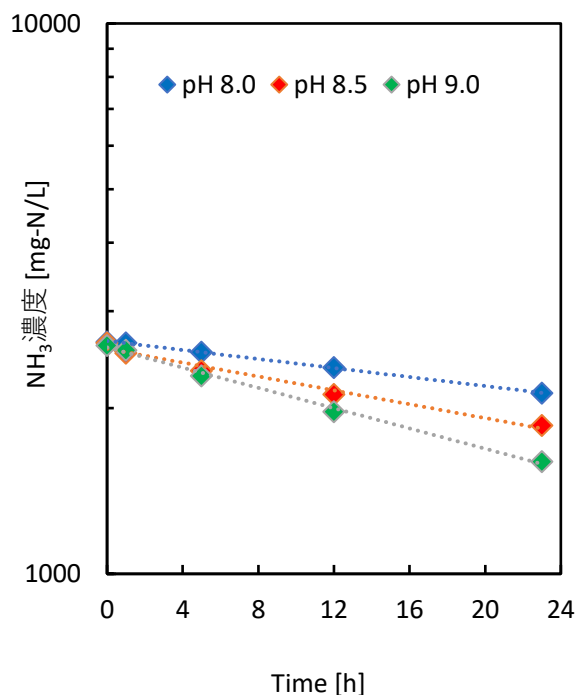
$$\frac{dC}{dt} = -k_r C$$

$$\ln C = -k_r t + \ln C_0$$

k_r . . . アンモニア回収定数

C . . . アンモニア濃度

C_0 . . . 初期アンモニア濃度

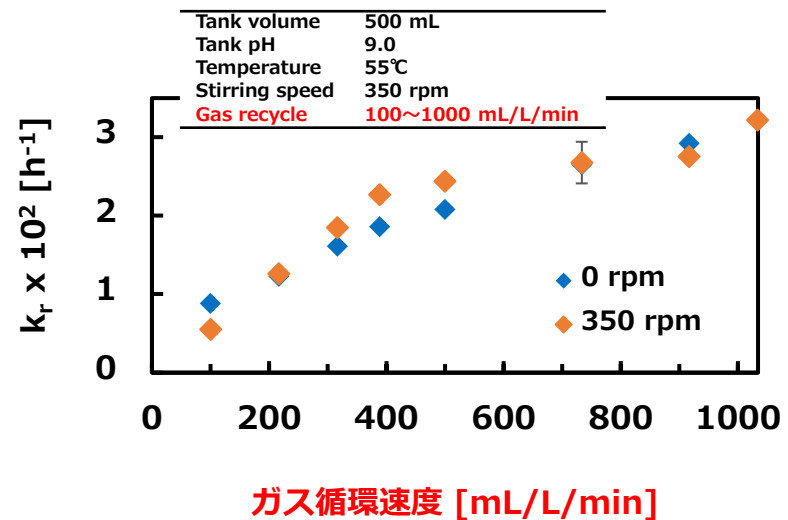
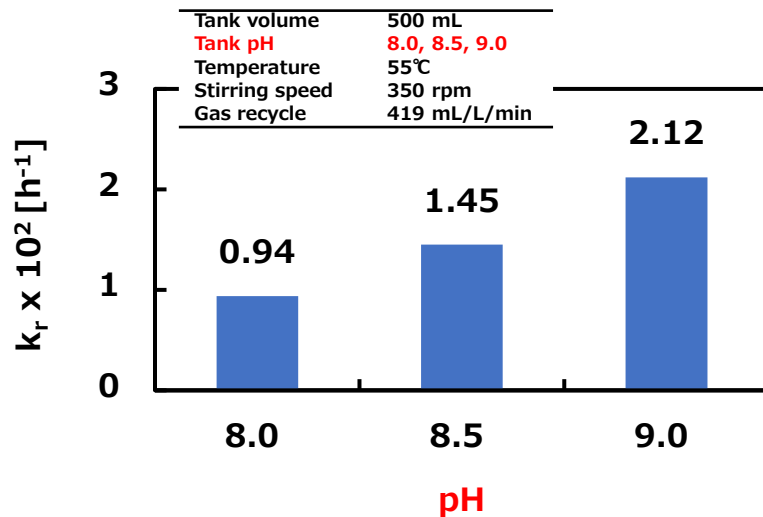
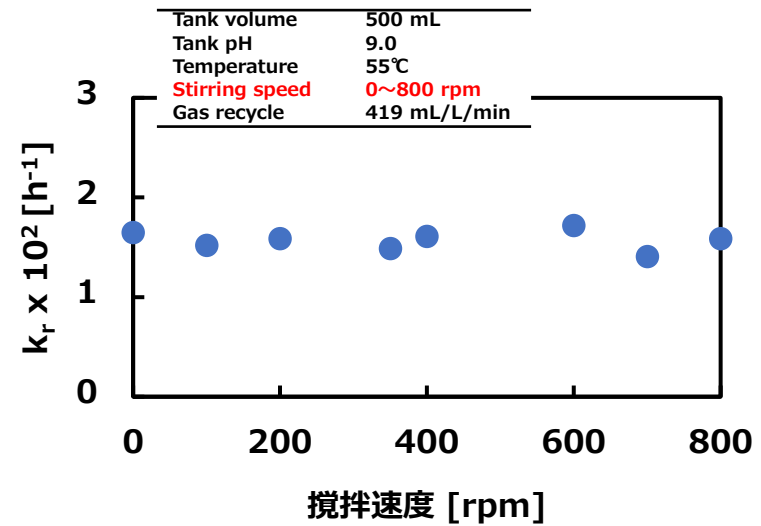
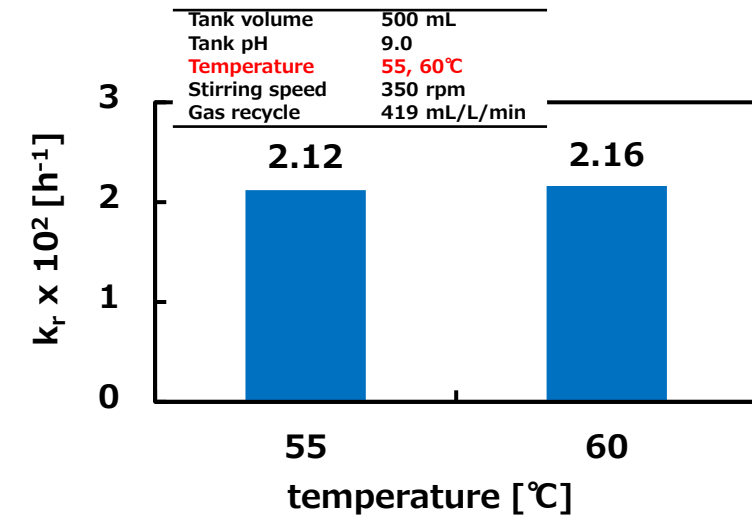


アンモニア回収定数に及ぼすpHの影響

pH [-]	回収定数 [h ⁻¹]
8.0	0.0094
8.5	0.0145
9.0	0.0212

発酵槽内溶液：緩衝液

pHおよびガス循環速度がアンモニア回収速度に強い影響を及ぼす



発酵槽内溶液：緩衝液

アンモニア回収型メタン発酵連続プロセスにおける発酵 メタン発酵プロセス運転条件

Reaction tank volume (V)	10 L
Ammonia absorbent (W)	150g
Reaction tank pH	9.0
Reaction tank temperature	55℃
Stirring speed	350 rpm
Gas recycle rate	300 mL/L/min
VS conc. in fermenter	2.3 %

鶏糞メタン発酵のアンモニア生成速度

鶏糞の全窒素濃度 (C_N)	23,800 mg-N/kg-現物
アンモニア変換率 (a)	0.8 g-N/g-N
メタン発酵滞留時間 (H)	30日

第2章 第2章 - 畜産環境技術研究所
http://www.chikusan-kankyo.jp/tdt/tdt_02.pdf

アンモニア生成速度 $R = 26.4$ mg-N/L/h

吸着剤へのアンモニア吸着速度

$$\frac{dA}{dt} = k_{ab}C \quad (1)$$

k_{ab} (L/g/d): 吸着材単位当りのアンモニア吸着定数

A (mg-N/g-吸着材): 吸着材単位当りのアンモニア吸着量

C (mg-N/L): 液中アンモニア濃度

発酵槽内アンモニア濃度変化

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\alpha C_N}{H} - C \left(\frac{1}{H} + \frac{k_{ab}W}{V} \right) \quad (2')$$

F (L/d): 鶏糞負荷速度

C_N (mg-N/L-現物): 鶏糞窒素含有量

定常状態における発酵槽内アンモニア濃度

$$C = \frac{\alpha C_N V}{V + k_{ab}WH} \quad (3)$$

上記条件における、定常状態でのアンモニア濃度 C_S

$k_{ab} = 0.043$ L/g/d (前ページデータ平均)

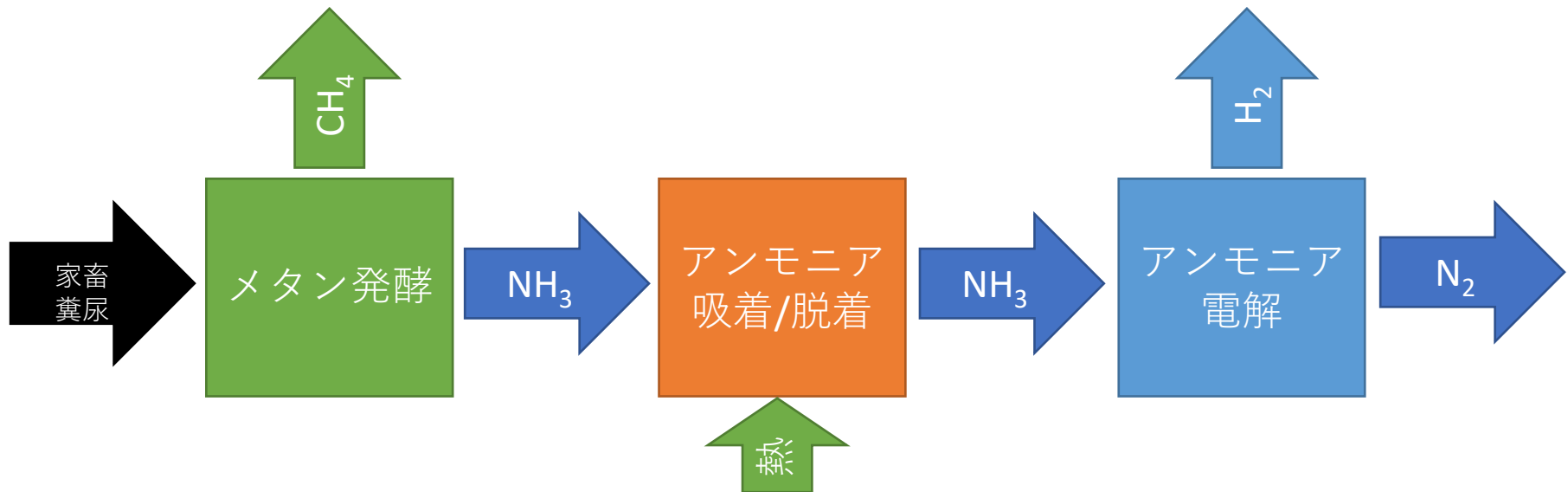
$C_S = 940$ [mg-N/L]

メタン発酵阻害を引き起こすアンモニア濃度

(5,000mg-N/L) 以下で定常、遊離アンモニアの95%を回収できると試算されることから、本吸着材を用いたアンモニア回収型メタン発酵法は実現可能

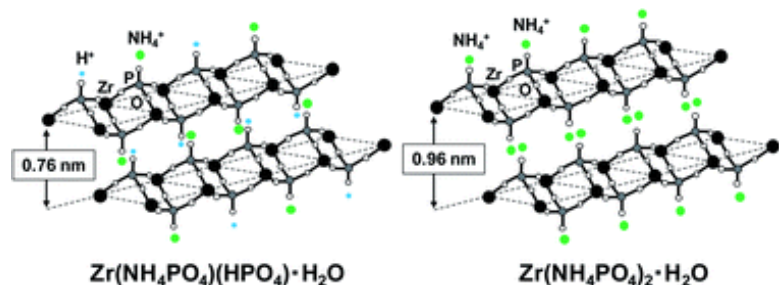
水素電解にはアンモニアガス

- 硫酸による硫安 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ としてのアンモニア回収は安定した回収効率が得られる。
- しかし、水熱電解にはアンモニア態 (NH_3) が必要なため、硫安回収では莫大な薬液（アルカリ + 中和用酸）コストを必要とする。このため、新しいアンモニア回収法が必要。
- エンジン（発電）からの熱を利用した温度制御型アンモニア吸脱着剤を検討

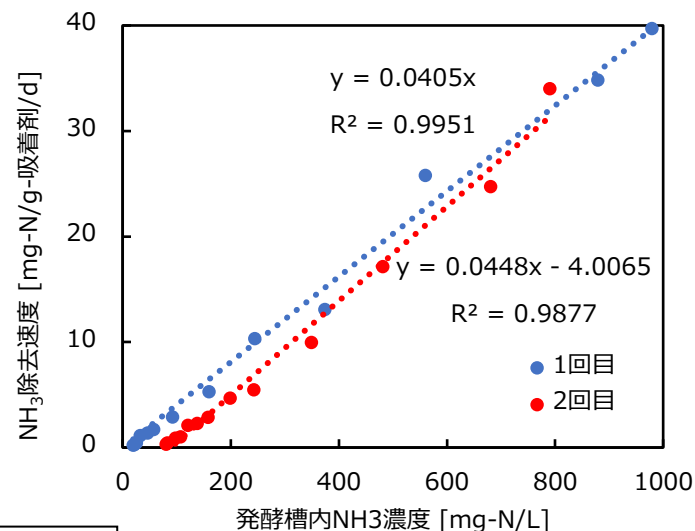
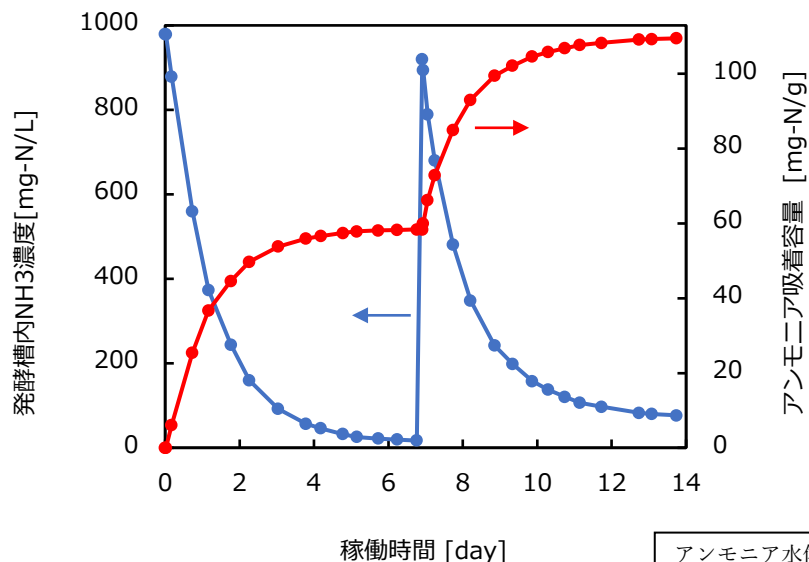


回収アンモニアの電解水素生産試験への供試 アンモニア吸着剤の検討（緩衝液系）

アンモニア吸着剤: リン酸ジルコニウム（ α -ZrP, 市川研開発）

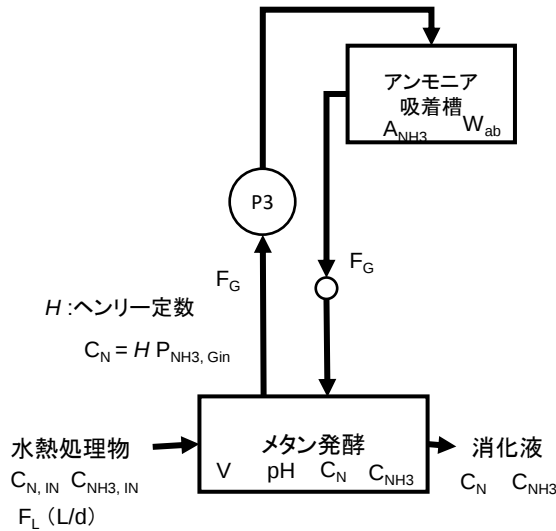


吸着材粒径 : Ave 200~300 μm
吸着容量 : 110 mg-N/g
下限アンモニア濃度: 20mg-N/L
最大吸着容量まで吸着速度に変化なし!



アンモニア水体積 [mL]	500
pH [-]	9
発酵槽温度 [°C]	55
装置内温度 [°C]	55
ポンプ吐出速度 [mL/L/min]	300
攪拌速度 [rpm]	350
リン酸ジルコニウム [g]	10

リン酸ジルコニウム吸着材を用いたアンモニア回収型メタン発酵モデリング詳細-1



$C_{N, IN}$: 処理物中全窒素濃度 (mg-N/L-liq)

C_N : 消化液中全窒素濃度 (mg-N/L-liq)

$C_{NH3, IN}$: 処理水中アンモニア濃度 (mg-N/L-liq)

C_{NH3} : 消化液中アンモニア濃度 (mg-N/L-liq)

$P_{NH3, Gin}$: バイオガス吸着処理前窒素濃度 (L-N/L-gas)

$P_{NH3, Gout}$: バイオガス吸着処理後窒素濃度 (L-N/L-gas)

k_r : アンモニア除去定数 (d^{-1})

A_{NH3} : 吸着剤へのアンモニア吸着量 (mg-N /g-吸着剤)

$P_{CH4, Gin}$: バイオガス吸着処理前メタン濃度 (L-CH₄/L-gas)

$P_{CH4, Gout}$: バイオガス吸着処理後メタン濃度 (L-CH₄/L-gas)

$F_{B, Gout}$: バイオガス生産速度 (L/d)

$F_{G, R}$: バイオガスリターン速度 (L/d)

R_{NH3} : 有機窒素からアンモニア態窒素への変換速度 (g-N/L/d)

バイオガス生産によるアンモニア放出を考慮しない場合の、連続アンモニア回収型メタン発酵の窒素収支式

メタン発酵槽アンモニア収支

$$V \frac{dC_{NH3}}{dt} = F_L C_{NH3, IN} - F_L C_{NH3} - F_G P_{NH3, Gin} + F_G P_{NH3, Gout} + V R_{NH3} \quad (1)$$

アンモニア吸収槽窒素収支

$$W_{ab} \frac{dA_{NH3}}{dt} = F_G P_{NH3, Gin} - F_G P_{NH3, Gout} \quad (2)$$

$$\text{まとめると、} V \frac{dC_{NH3}}{dt} = F_L (C_{NH3, IN} - C_{NH3}) - W_{ab} \frac{dA_{NH3}}{dt} + V R_{NH3} \quad (3)$$

回分法によるアンモニア吸着速度定数 K_r の測定

メタン発酵液の回分アンモニア吸着では、 $F_L = 0$ 、 $R_{NH3} = 0$ なので、

$$V \frac{dC_{NH3}}{dt} = -W'_{ab} \frac{dA_{NH3}}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = -k_r C_{NH3} \quad \text{より} \quad (5)$$

W'_{ab} : 定数算出時の担体量 (g)

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = -\frac{W'_{ab}}{V} \frac{dA_{NH3}}{dt} = -k_r C_{NH3} \quad (6)$$

$$(3) \text{式は} \quad \frac{dC_{NH3}}{dt} = \frac{F_L}{V} (C_{NH3, IN} - C_{NH3}) - W_{ab} K_r C_{NH3} + R_{NH3} \quad (10)$$

発酵槽でアンモニア非生成の場合、

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = \frac{F_L}{V} (C_{NH3, IN} - C_{NH3}) - W_{ab} K_r C_{NH3} \quad (11)$$

よって単位担体重量あたりの担体吸着速度

$$\frac{dA_{NH3}}{dt} = V \frac{k_r}{W'_{ab}} C_{NH3} \quad (7)$$

$$K_r = \frac{k_r}{W'_{ab}} \quad (\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}) \text{ とすると} \quad (8)$$

$$\frac{dA_{NH3}}{dt} = K_r V C_{NH3} \quad (9)$$

アンモニア回収型メタン発酵プロセス

V : メタン発酵槽容量 (L)

W_{ab} : アンモニア吸着剤量 (g)

操作条件

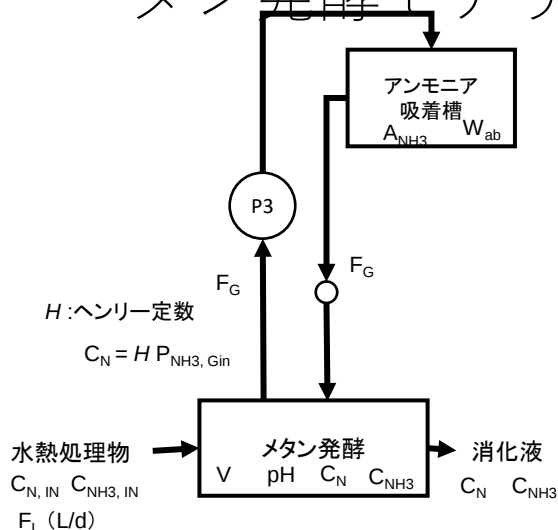
F_L : 処理物流量 (L/d)

F_G : バイオガス循環速度 (L/min)

pH: 発酵槽pH

T_m : 発酵槽温度

リン酸ジルコニウム吸着材を用いたアンモニア回収型メタン発酵モデルシミュレーションの詳細



$C_{N, IN}$: 処理物中全窒素濃度 (mg-N/L-liq)

C_N : 消化液中全窒素濃度 (mg-N/L-liq)

$C_{NH3, IN}$: 処理水中アンモニア濃度 (mg-N/L-liq)

C_{NH3} : 消化液中アンモニア濃度 (mg-N/L-liq)

$P_{NH3, Gin}$: バイオガス吸着処理前窒素濃度 (L-N/L-gas)

$P_{NH3, Gout}$: バイオガス吸着処理後窒素濃度 (L-N/L-gas)

k_r : アンモニア除去定数 (d^{-1})

A_{NH3} : 吸着剤へのアンモニア吸着量 (mg-N/g-吸着剤)

$P_{CH4, Gin}$: バイオガス吸着処理前メタン濃度 (L-CH₄/L-gas)

$P_{CH4, Gout}$: バイオガス吸着処理後メタン濃度 (L-CH₄/L-gas)

$F_{B, Gout}$: バイオガス生産速度 (L/d)

$F_{G, R}$: バイオガスリターン速度 (L/d)

R_{NH3} : 有機窒素からアンモニア態窒素への変換速度 (g-N/L/d)

発酵槽でアンモニア非生成の場合、

$$\frac{dC_{NH3}}{dt} = \frac{F_L}{V} (C_{NH3, IN} - C_{NH3}) - W_{ab} K_r C_{NH3} \quad (11)$$

定常状態では、

$$\frac{F_L}{V} (C_{NH3, IN} - C_{NH3}) - W_{ab} K_r C_{NH3} = 0$$

$$\left(\frac{F_L}{V} + W_{ab} K_r \right) C_{NH3} = \frac{F_L}{V} C_{NH3, IN}$$

$$C_{NH3} = \frac{\frac{F_L}{V} C_{NH3, IN}}{\left(\frac{F_L}{V} + W_{ab} K_r \right)}$$

$$C_{NH3} = \frac{F_L C_{NH3, IN}}{(F_L + V W_{ab} K_r)} \quad (12)$$

アンモニア回収型メタン発酵プロセス

V: メタン発酵槽容量 (L)

W_{ab} : アンモニア吸着剤量 (g)

操作条件

F_L : 処理物流量 (L/d)

F_G : バイオガス循環速度 (L/min)

pH: 発酵槽pH

T_m : 発酵槽温度

アンモニア回収型メタン発酵プロセス

V: 0.5L

W_{ab} : 0-200 g

操作条件

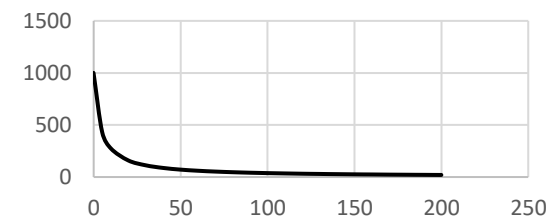
F_L : 0.0167 L/d, HRT 30d

F_G : 0.67 L/min

pH: 8.5

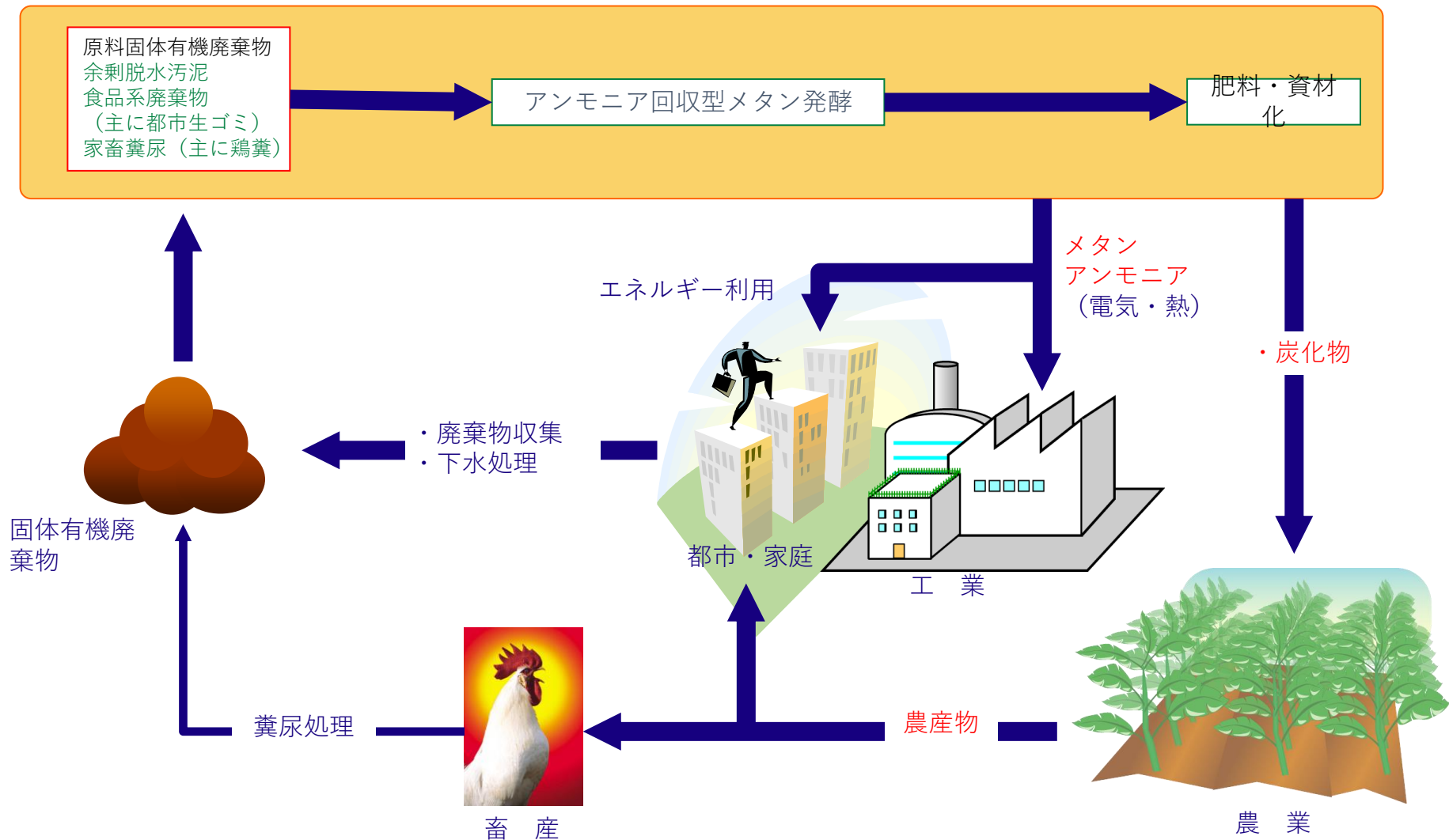
T_m : 55°C

連続メタン発酵時のリン酸ジルコニウム小を使った連続アンモニア回収における槽内アンモニア濃度



既存メタン発酵プロセスにアンモニア回収機構を設ける場合などでの簡易設計に活用

アンモニア回収型メタン発酵による循環型社会の形成



(3) 電氣分解

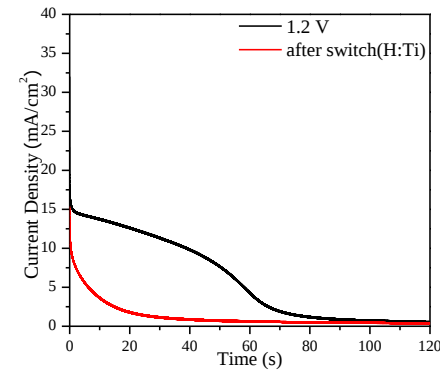
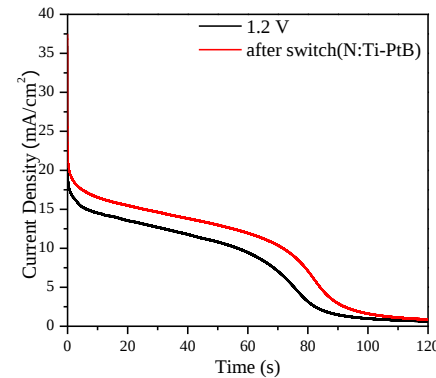
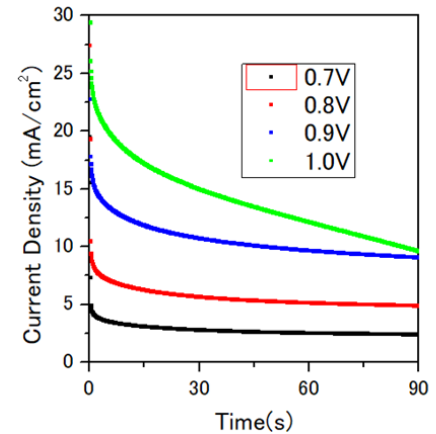
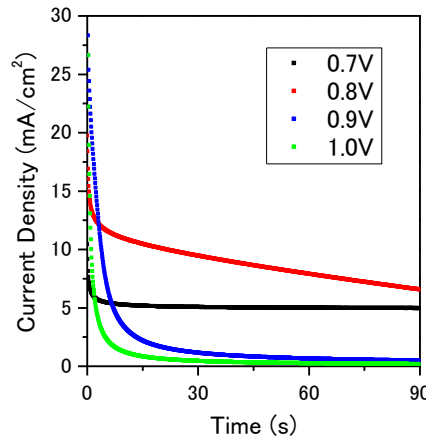
アンモニア水電解時のリフレッシュ効果

窒素発生極にめっき処理によりTi板に白金黒を付与した電極，水素発生極には処理していないTi板を用い，低電圧電解を一定の経過時間行い，そのまま電圧を変化させた際の電流プロファイル（左図）と，電圧を変化さえる前にリフレッシュ処理として逆バイアス処理を行った電流プロファイル（右図）

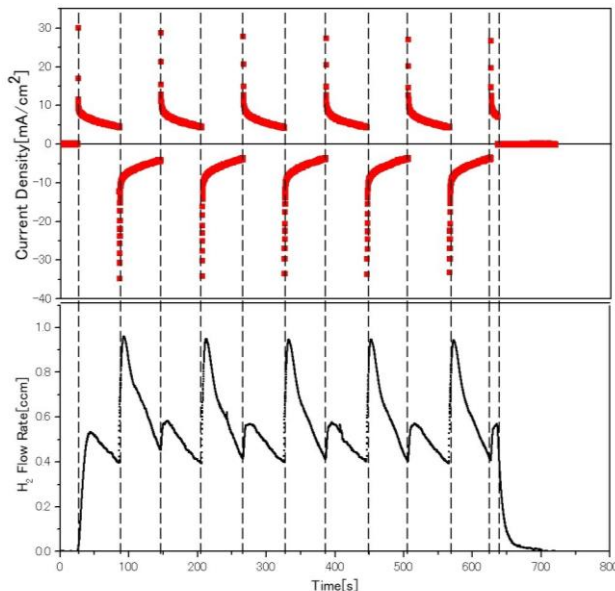
→リフレッシュ処理により，電圧値と電流値に正の相関がみられる

上述と同様の組み合わせで電解プロファイルを得た後，窒素発生極のみ（左図）および水素発生極のみ（右図）Pristineに交換した際の電流プロファイル比較

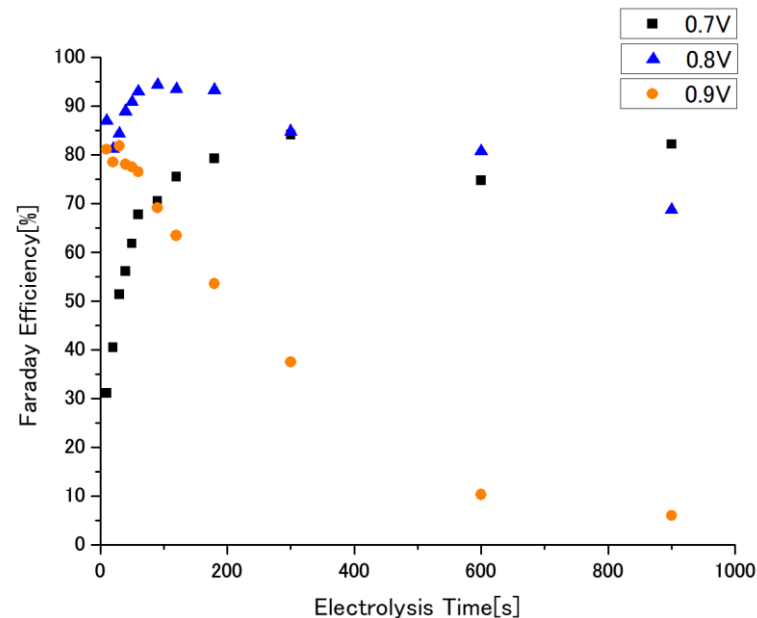
→電解時における電流値の低下は，主として窒素発生極側に原因があることが明らかとなった



最適なリフレッシュ効果



印加電圧0.8V, 電解時間60sの
測定結果



60秒ごとに電極の正と負を入れ替えた際の電解プロファイルと水素発生量（左図）およびそれぞれの電解電圧における電解効率について、リフレッシュ処理を行うまでのタイミングでまとめたもの（右図）

→電解条件として、**0.8V**の電圧を付与し、**100秒**程度ごとにリフレッシュ処理を行う事が、高い電流効率を示せる

スケールアップの指針

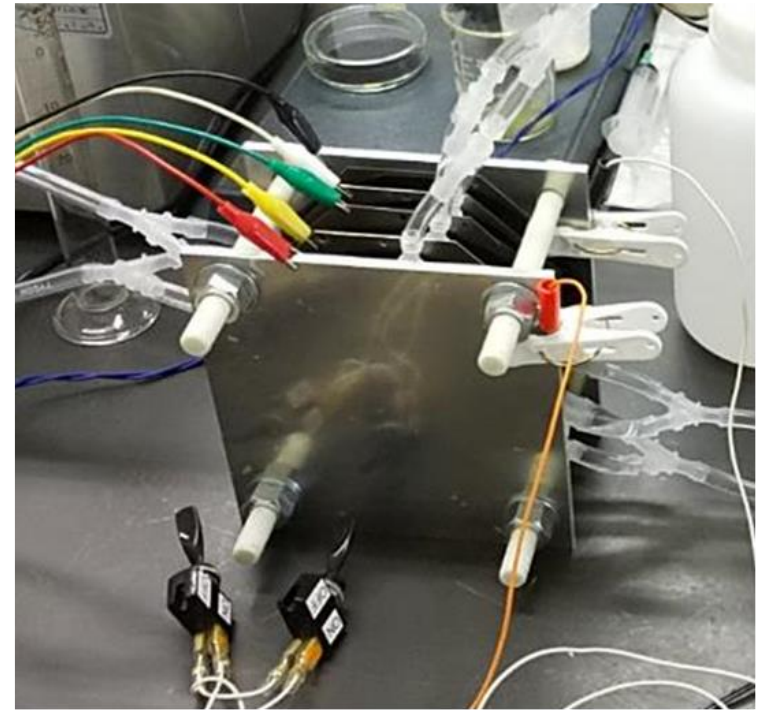
単セルのアンモニア水電解最適条件

$$0.8\text{V} \times 10\text{mA}/\text{cm}^2$$

1kWの電解処理を想定

$$0.8[\text{V}] \times 0.01[\text{A}/\text{cm}^2] \times S[\text{cm}^2] \\ = 1[\text{kW}]$$

電極の総面積：125,000[cm²]=12.5[m²]



4段直列の試作電解セル

→→ 単セルに流れる電流：1250[A]=1.25[kA]

直列に**50セル**ほど直列接続（ユニット化）することを想定
(2500 cm²)

ユニット電圧：40「V」，ユニット電流：25[A]

本技術の原理

アンモニア水のアルカリ電解反応式

電解質 : KOH [*Gerardine G. Botte et al. Journal of Power Sources*, 142 (2005) 18.]

Anode : $2\text{NH}_3(\text{aq}) + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^-$ $E^\circ = -0.77 \text{ V vs SHE}$

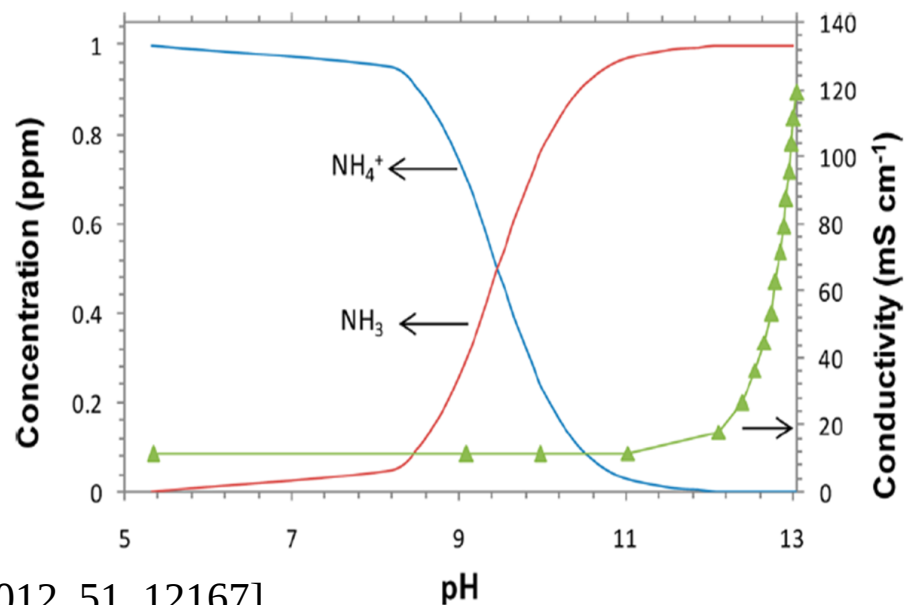
Cathode : $6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2(\text{g}) + 6\text{OH}^-$ $E^\circ = -0.83 \text{ V vs SHE}$

Total : $2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ $E^\circ = 0.06 \text{ V}$

アンモニア平衡図

- pHが11以上で NH_3 体のアンモニアが存在
- 電気分解反応が支配的に進行

可能な限り高濃度の分子状アンモニア

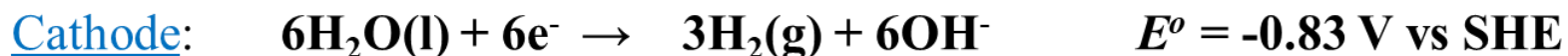
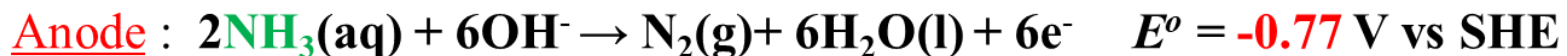


[Luis A. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 12167]

本技術の原理

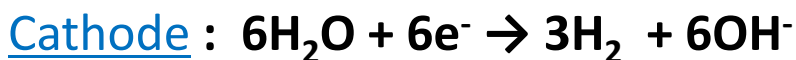
アンモニア水のアルカリ電解反応式

電解質 : KOH [*Gerardine G. Botte et al. Journal of Power Sources*, 142 (2005) 18.]



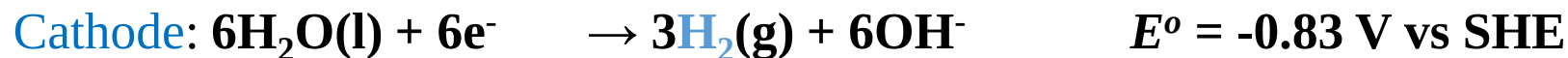
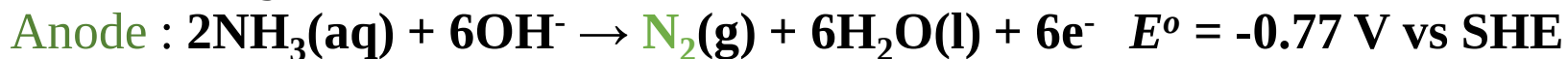
参考 電解質 : NaCl ～2 V以上

[*Yan Liu et al. Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 959.]



測定法

□ アンモニア水電解(アルカリ水溶液)



アノード : N_2 発生極

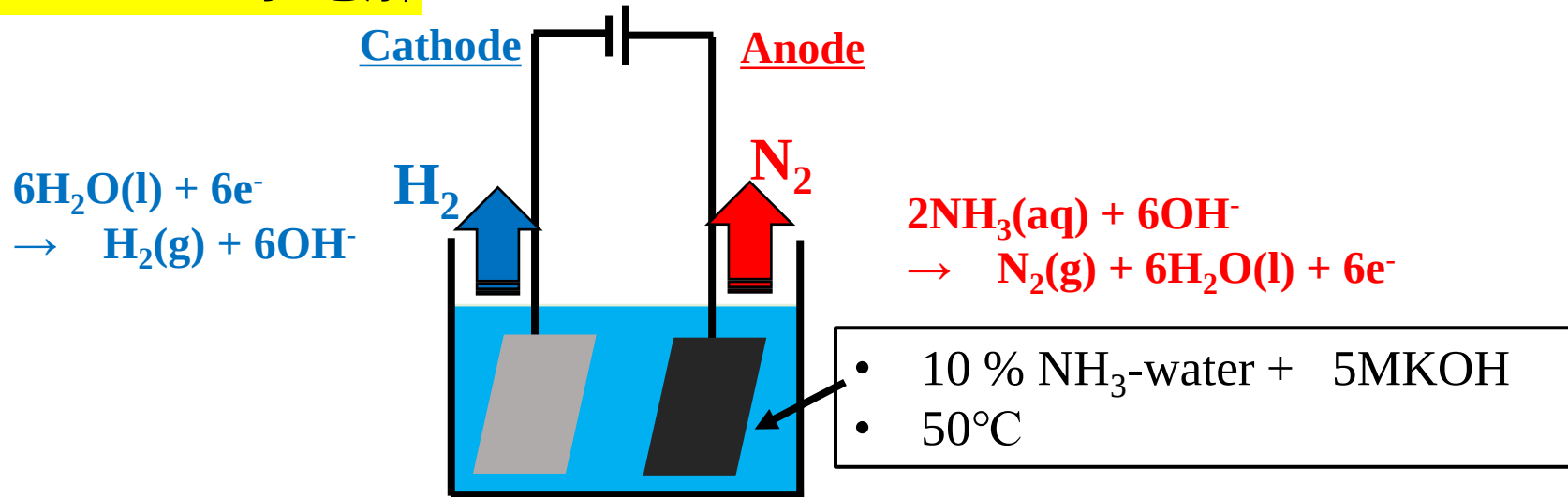
カソード : H_2 発生極

電極:

- Pt,
- Ti
- Ni
- Ti-PtBlack : Ti板にPtを電気メッキ
- Pt-PtBlack : Pt板にPtを電気メッキ

測定法

■アンモニア水電解



- クロノアンペロメトリー (CA)
 - ：一定電圧の電解において時間の経過に対する電流の応答を調べる
- サイクリックボルタンメトリー (CV)
 - ：電位を一定範囲で掃引し電圧に対する電流の応答を調べる
 - ✓ 掃引範囲：0 - 1.5V
 - ✓ 掃引速度：50mV/s

白金黒電極作製

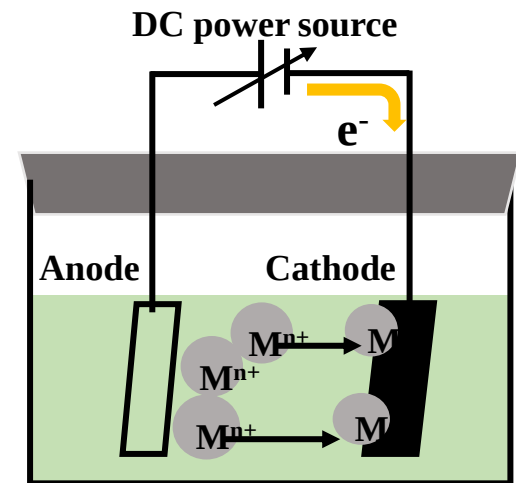
■電気メッキ

➤メッキ前処理

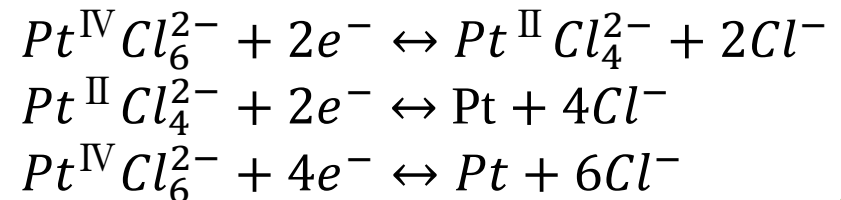
- ✓脱脂 アセトン（超音波洗浄）
- ✓酸洗 10% HCl, 70°C, 20min

➤メッキ

アノード → Pt 板(過電圧抑制のため)



Reaction on cathode



メッキ条件

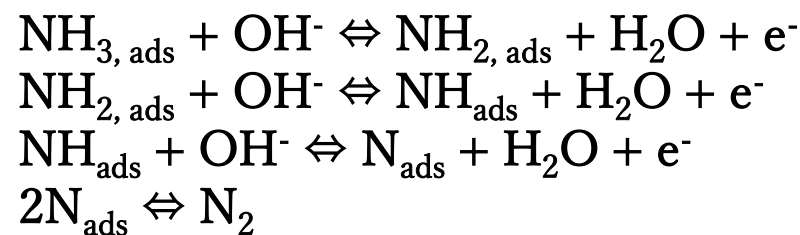
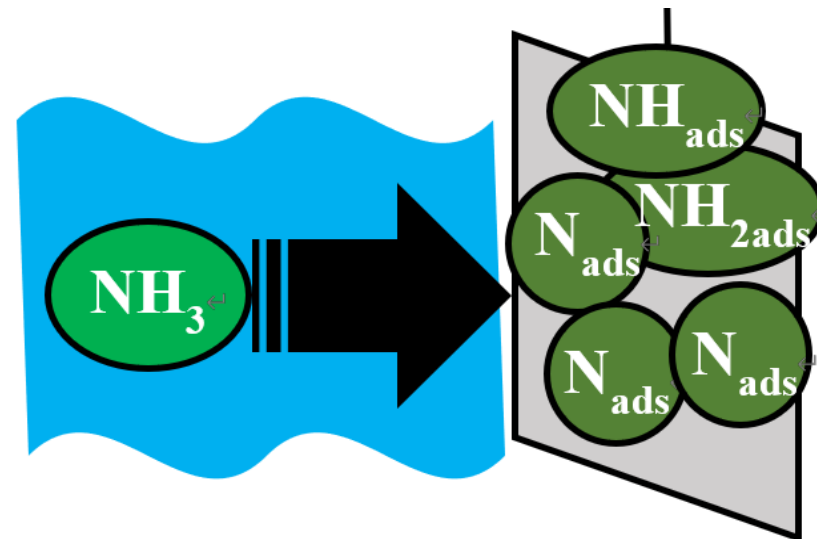
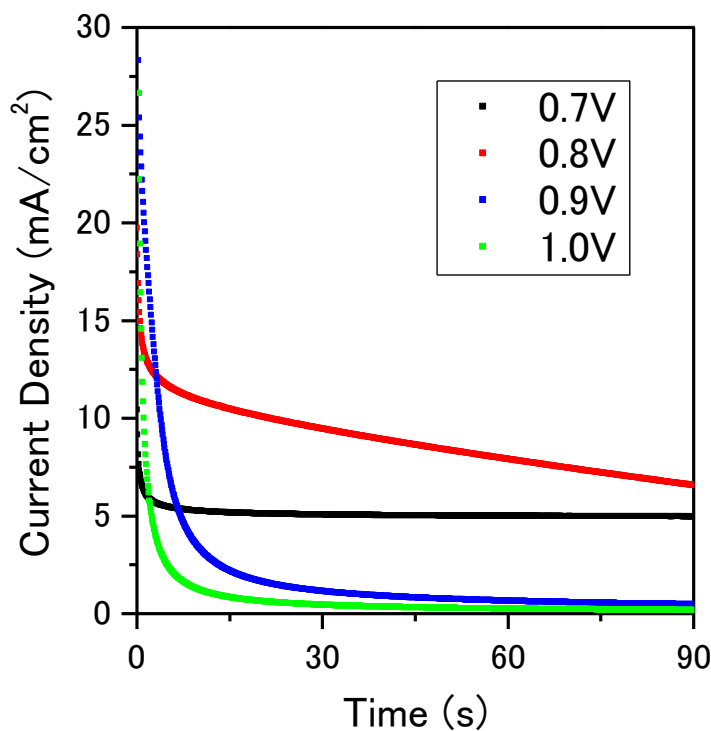
Electrolytes		Temperature[°C]	Current Value[mA/cm ²]	Time[s]
1M HCl	1mM H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	58	3.75	1500

反応中間体による電解反応阻害

- CA（クロノアンペロメトリー）：定電圧測定
0.7V→1.0Vの順に昇圧

N₂ 極：Ti-PtBlack（チタンに白金を電気メッキ）

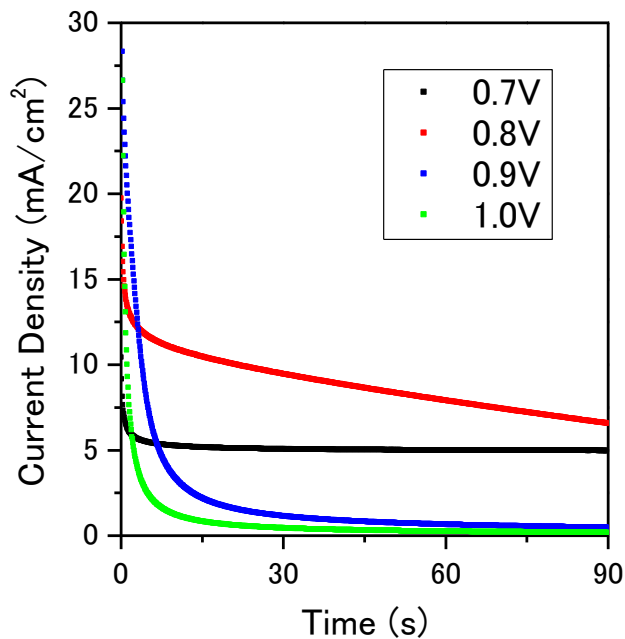
H₂ 極：Ti



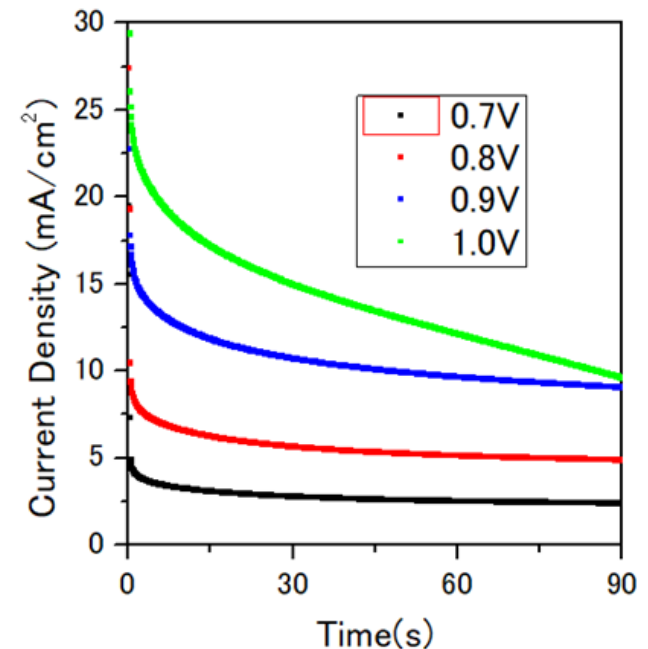
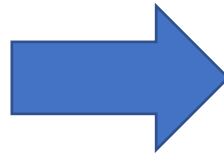
反応中間体により電極表面が覆われ、電流密度が著しく低下

逆バイアス印可による電極リフレッシュ

- CA（クロノアンペロメトリー）：0.7V→1.0Vの順に昇圧
各測定後に逆電圧を印可（電極リフレッシュ）



各測定後に
リフレッシュ



✓ リフレッシュ処理による電流値の向上に成功

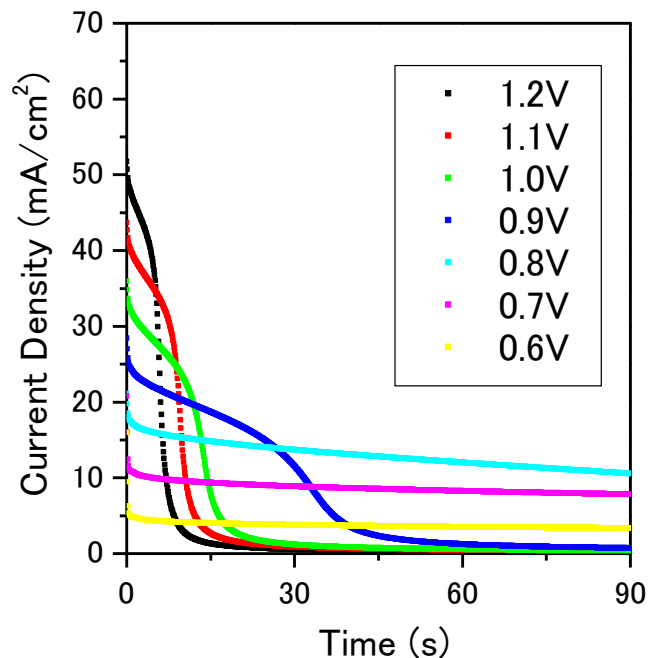
Ti-PtBlack と Pt-PtBlackの比較(CA)

Ti-PtBlack

Pt-PtBlackに比べて

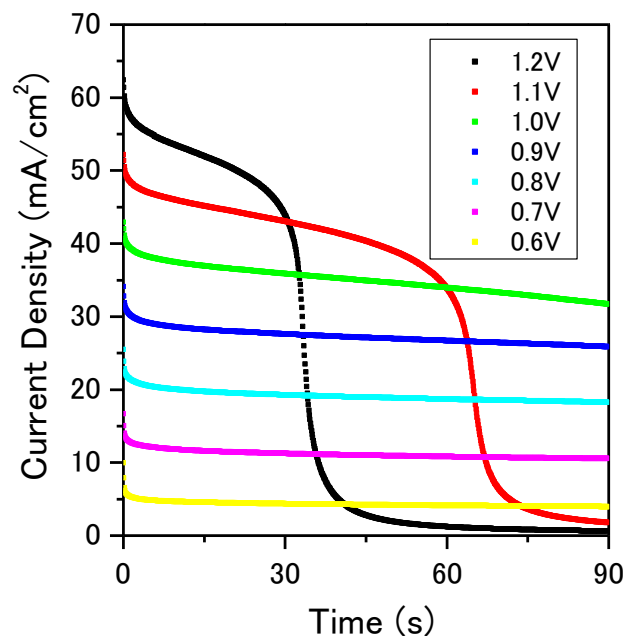
- ✓ 低い電流密度
- ✓ 速い電流値低下

CA測定：リフレッシュ処理有



N₂極：Ti-PtBlack

H₂極：Ti-PtBlack



N₂極：Pt-PtBlack

H₂極：Pt-PtBlack

白金黒の剥がれがみられた
活性点の減少の可能性



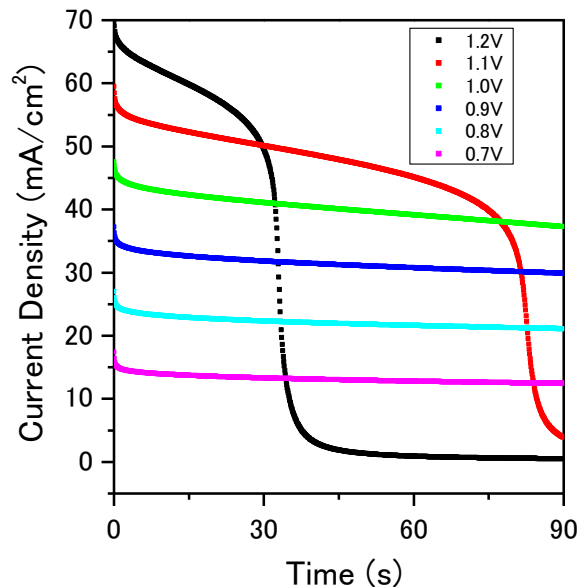
◆ 作製直後の
Ti-PtBlack電極で電解、比較

Ti-PtBlack と Pt-PtBlackの比較(CA)

作製直後の電極での比較

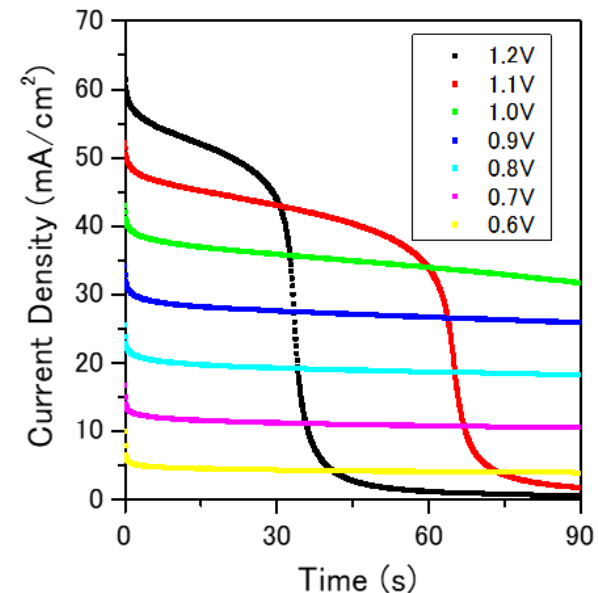
CA測定：リフレッシュ処理有

✓ Pt-PtBlackと同程度の電流密度



N₂極：Ti-PtBlack

H₂極：Ti-PtBlack



N₂極：Pt-PtBlack

H₂極：Pt-PtBlack

* 剥がれのないメッキ直後のTi-PtBlack 電極

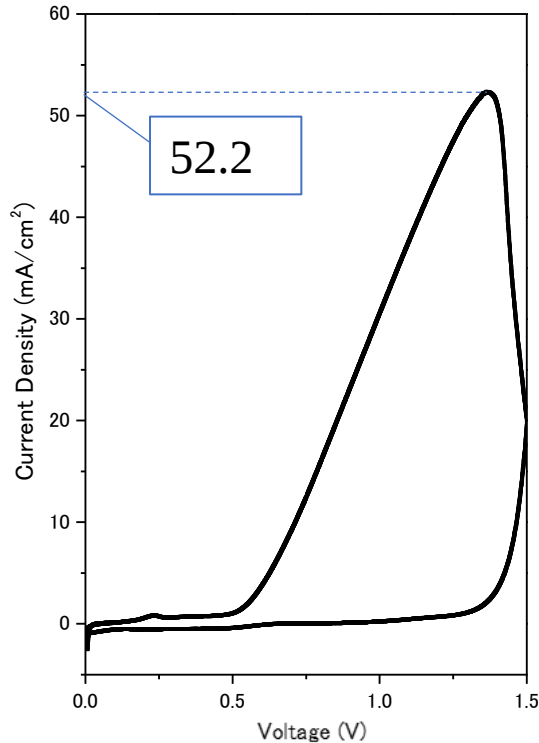
Ti-PtBlack はPt-PtBlack電極と同等の活性を持つ

✓ 白金黒メッキの耐久性が課題

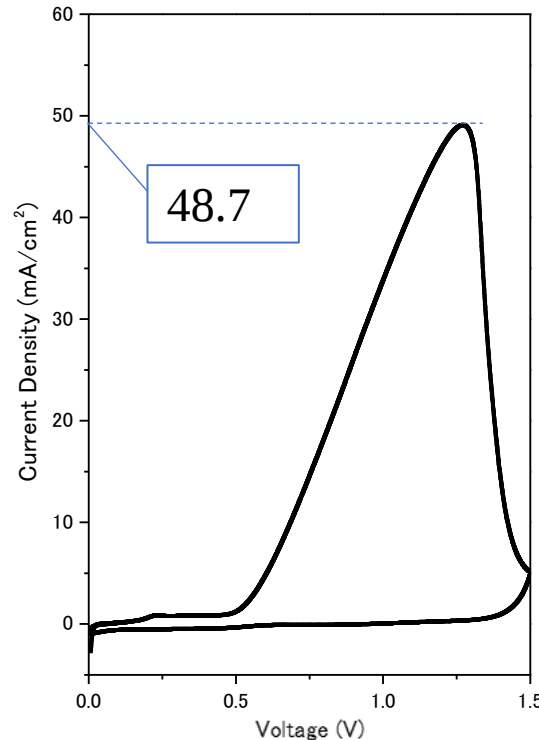
N₂発生極

CV測定

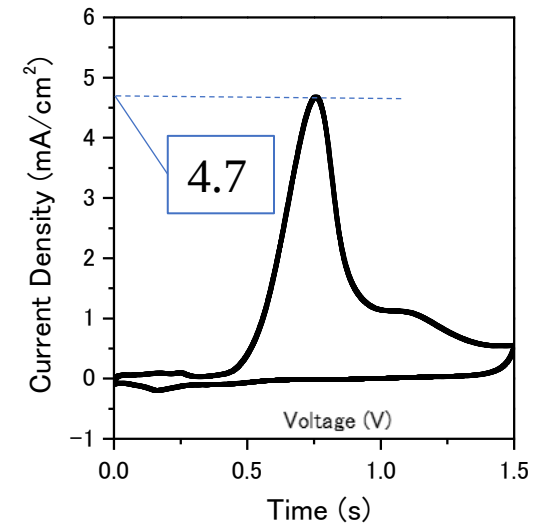
- 電圧掃引速度：50mV/s
- 掃引範囲：0-1.5V



N₂極：Pt-PtBlack
H₂極：Pt-PtBlack



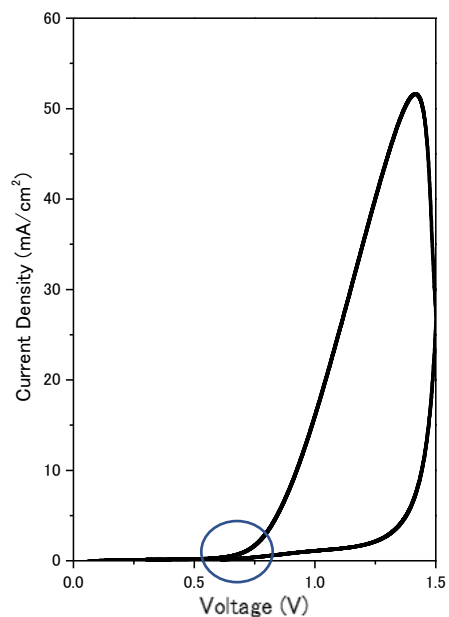
N₂極：Ti-PtBlack
H₂極：Pt-PtBlack



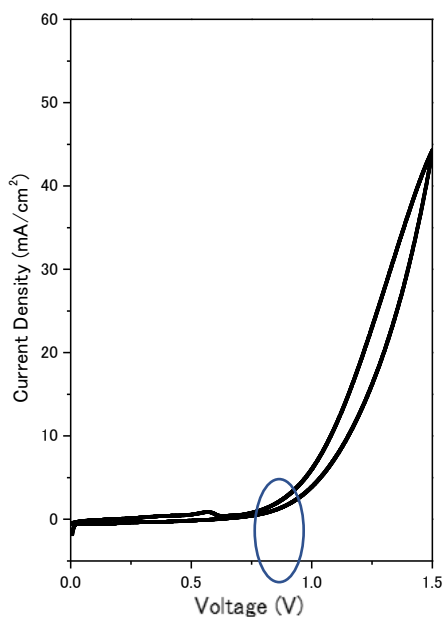
N₂極：Pt
H₂極：Pt-PtBlack

- ✓ 白金黒電極は白金電極の10倍程度の電流値
- ✓ アノード (N₂極) の活性が必須 (先行研究と一致)

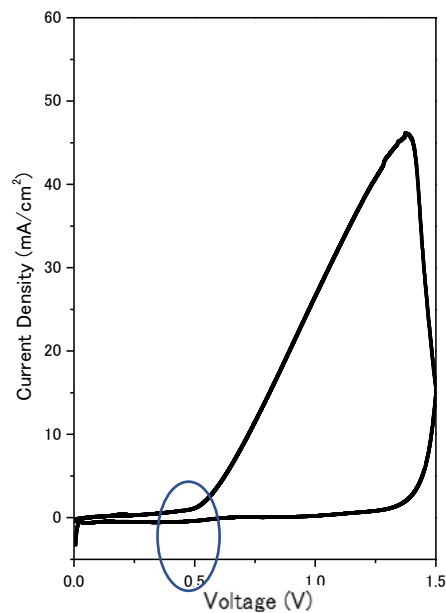
H₂極



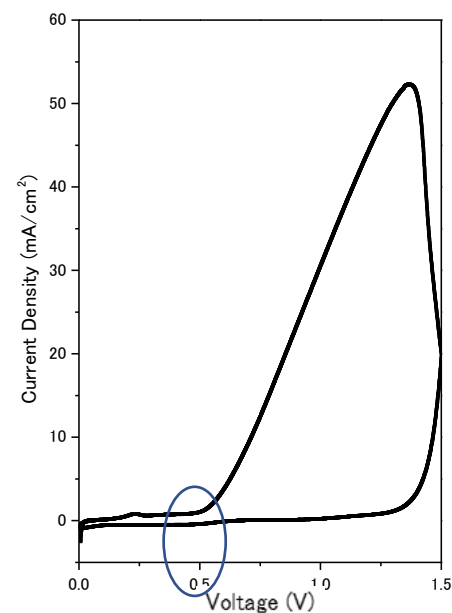
N₂極 : Pt-PtBlack
H₂極 : Ni



N₂極 : Pt-PtBlack
H₂極 : Ti



N₂極 : Pt-PtBlack
H₂極 : Ti-PtBlack



N₂極 : Pt-PtBlack
H₂極 : Pt-PtBlack

電流のたち上がり電圧は水素極に依存

水素極

PtBlack

Ni

Ti

立ち上がり電圧[V]

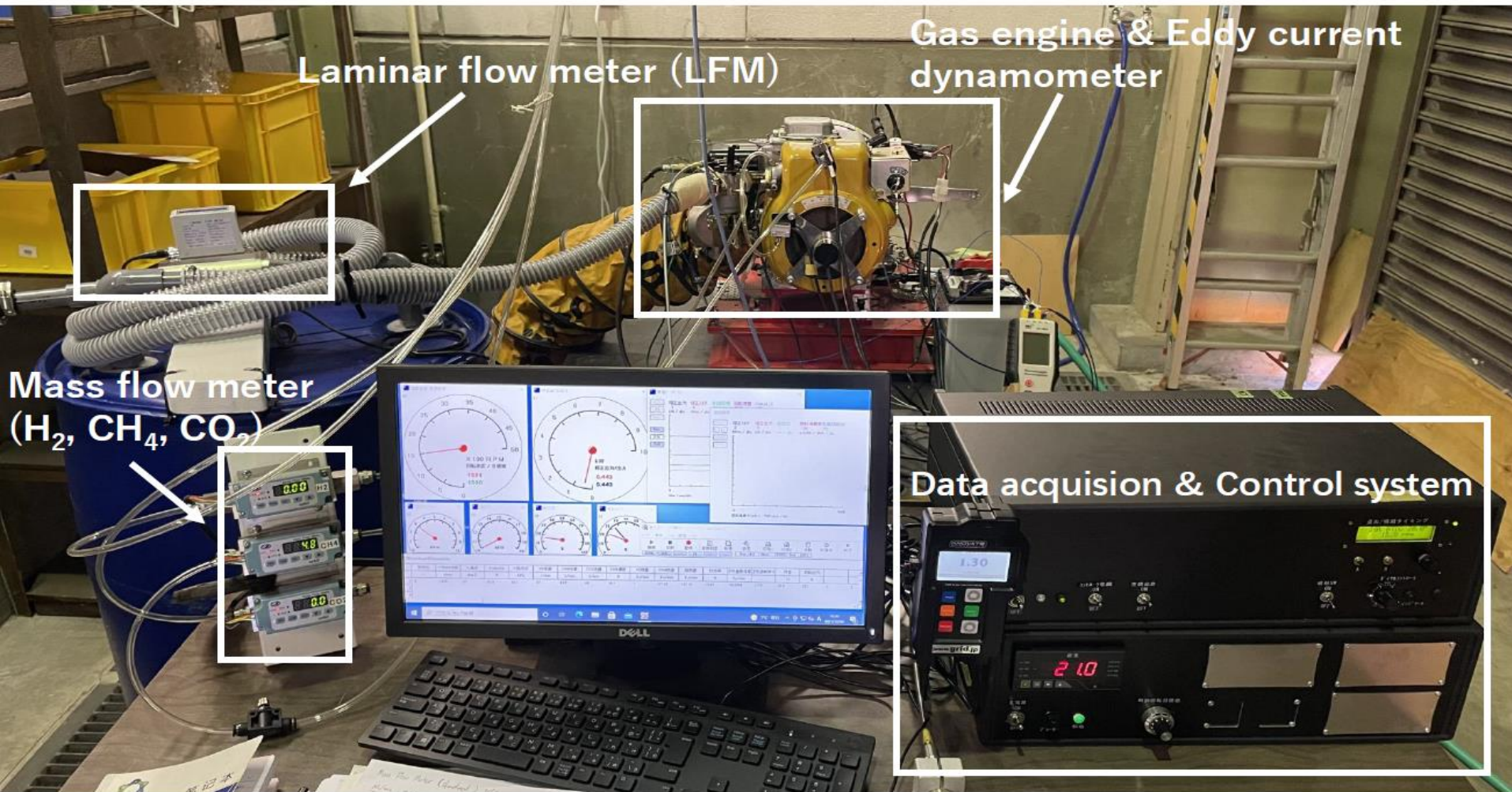
0.5

0.7

0.9

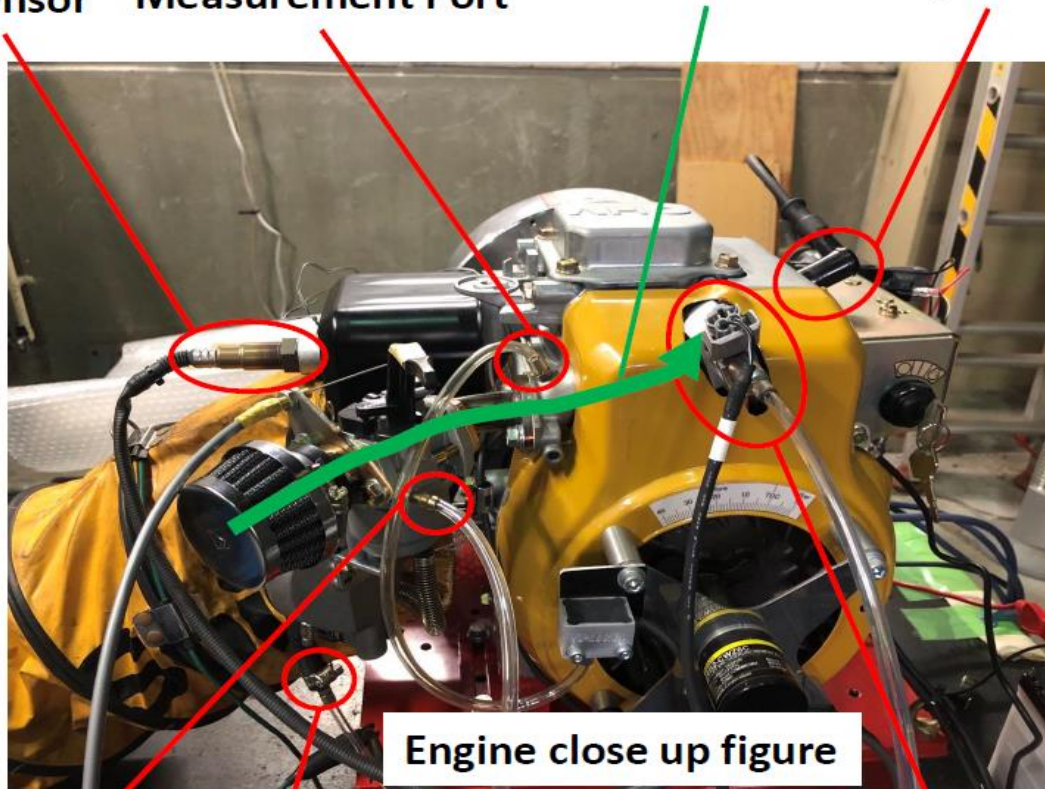
(4) 希薄燃烧

ガスエンジン性能試験装置



メタンCO₂混合・H₂添加ガスエンジン

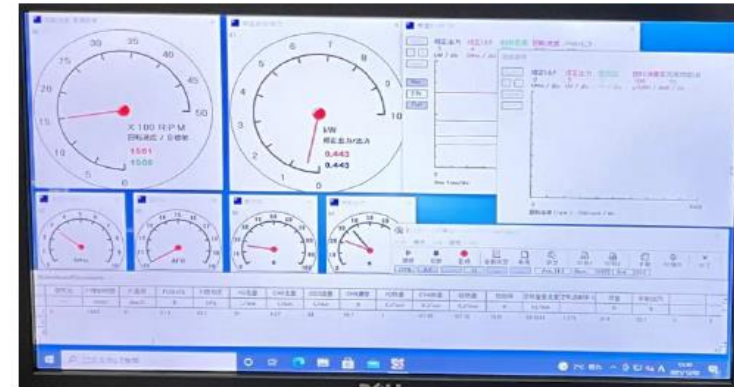
λ Sensor Intake Pressure Measurement Port Air Flow Direction Spark Plug



CO₂ Port

CH₄ Port
(Mixer)

H₂ Injection
(Manifold)



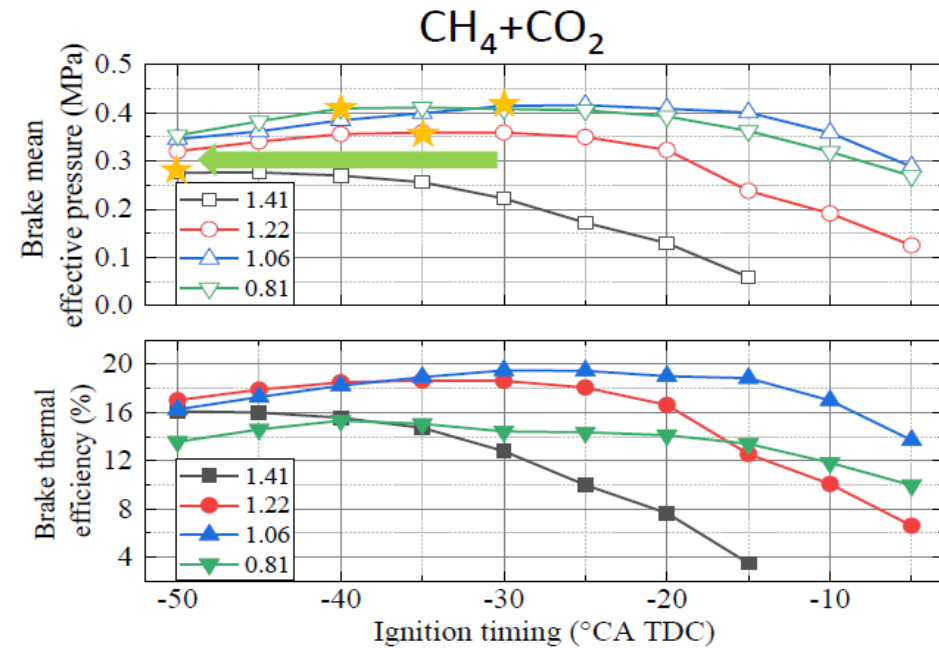
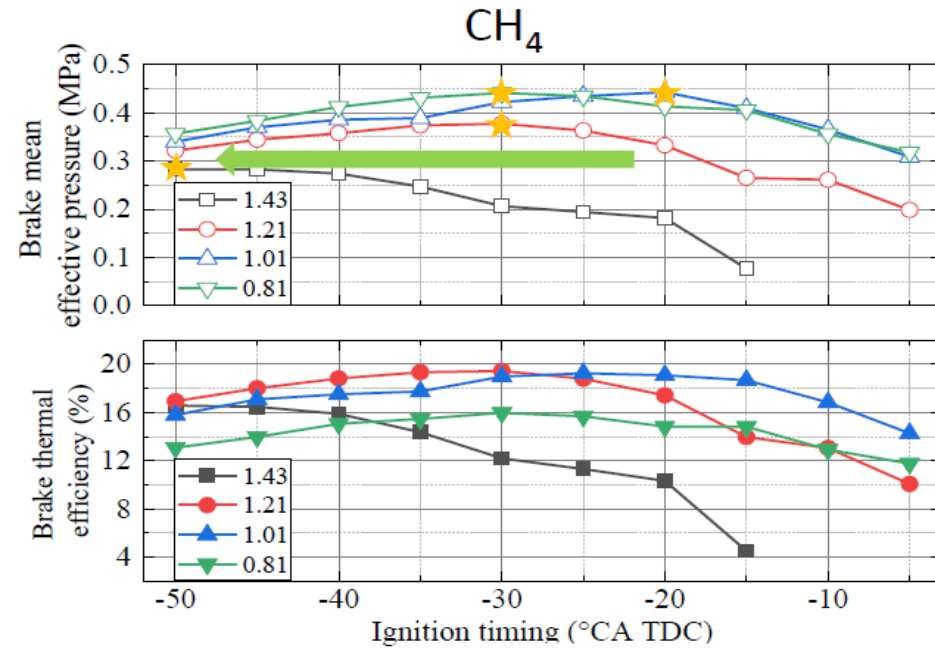
点火時期, H₂噴射時期を可
変制御.

CH₄とCO₂は吸気ポート上流で供給. H₂は吸気バルブ直前に噴射.

エンジン主要諸元, 運転条件

Items	Value
Engine Manufacturer [-]	Robin EH12-2DS
Displacement Volume [L]	0.121
Compression ratio	8.5
Ignition Timing [$^{\circ}$ CA TDC]	-50,-45,-40,-35,-30,-25,-20,-15,-10,-5
Engine Speed [rpm]	1500, 2000, 2500
Fuel [-]	CH ₄ , CH ₄ +CO ₂ , CH ₄ +CO ₂ +H ₂
H2 Injection timing	0 $^{\circ}$ Compression TDC (Closed Valve Injection)
Throttle Opening [%]	100
Excess Air Ratio λ [-]	0.8~1.5

正味平均有効圧力(BMEP), 正味熱効率(BTE) 点火時期の影響, パラメータ: 空気過剰率 λ

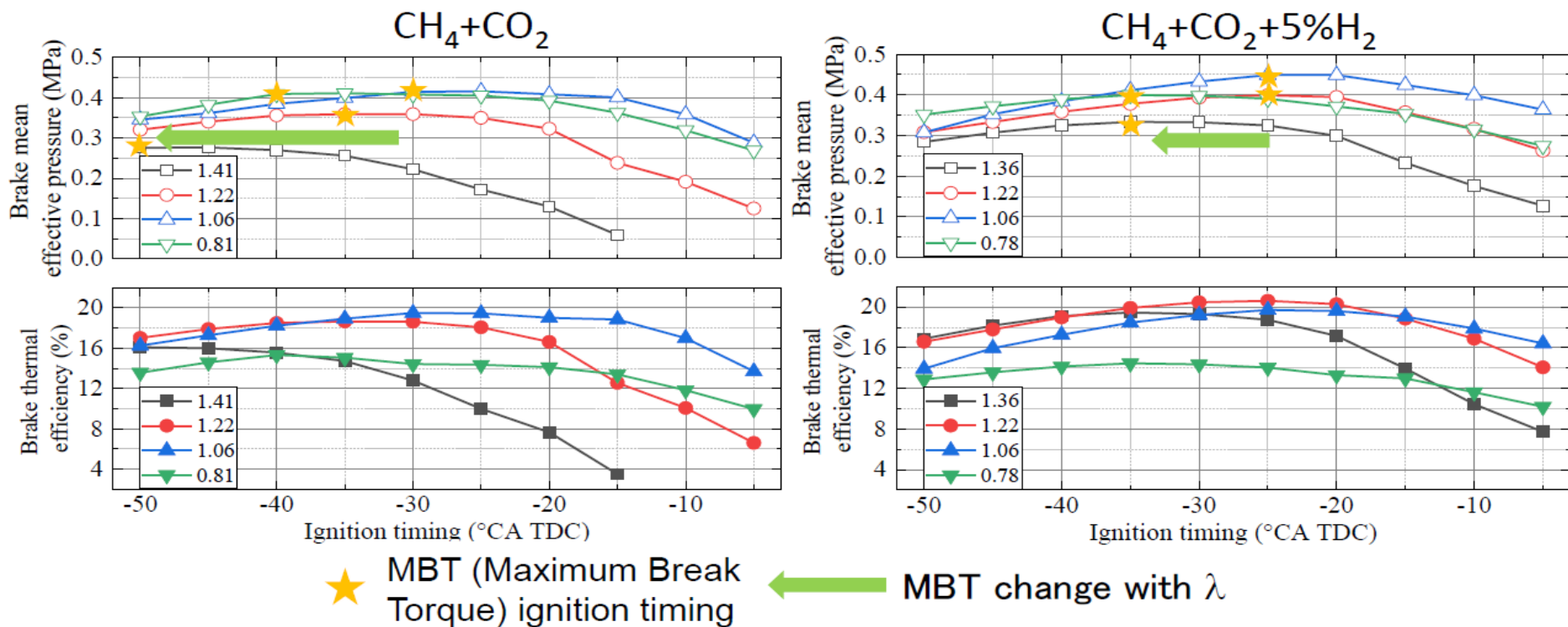


★ MBT (Maximum Break Torque) ignition timing

← MBT change with λ

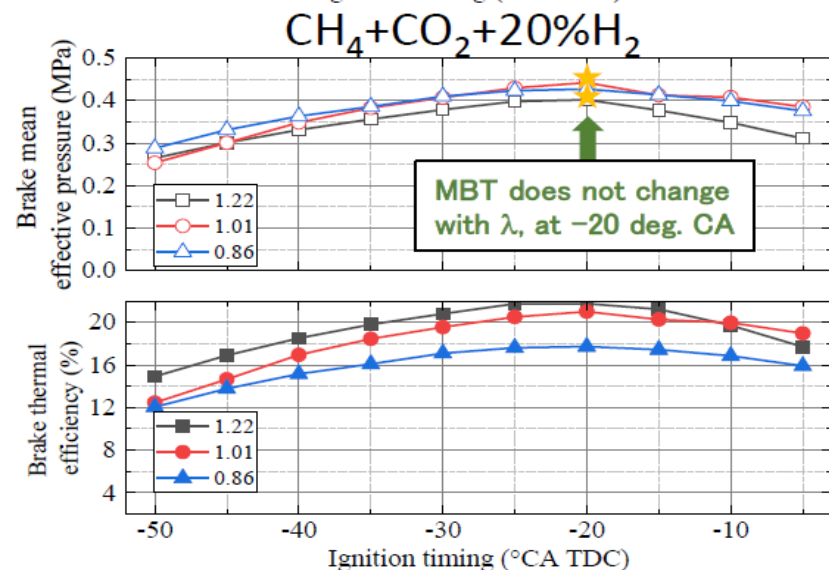
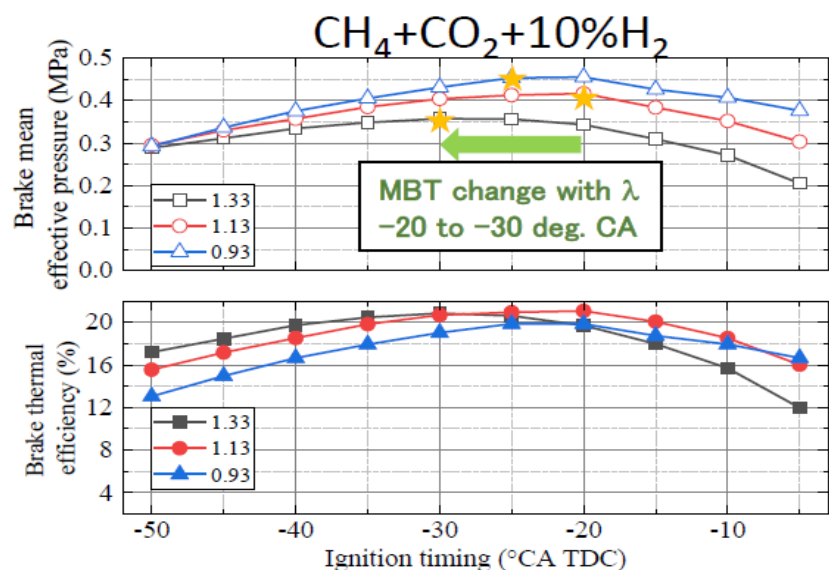
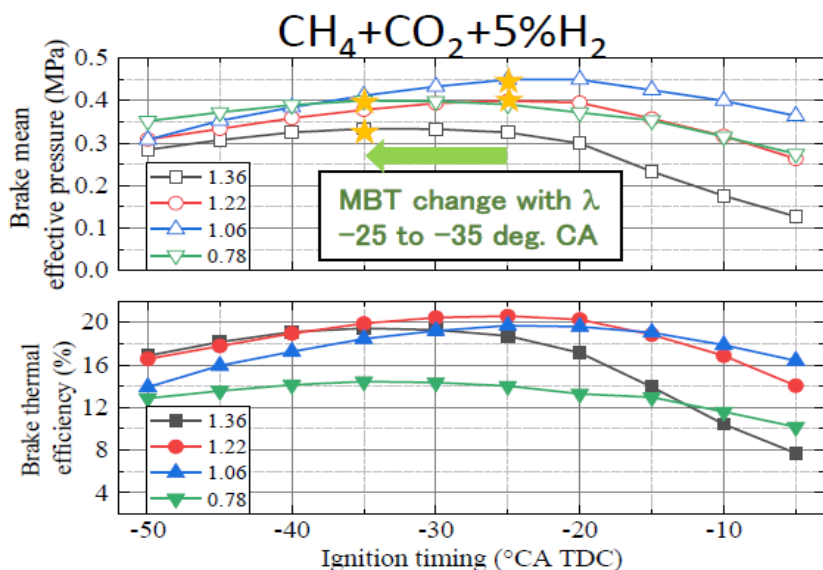
- ✓ 水素添加無しのCH₄, CH₄+CO₂運転の場合, 最大の正味平均有効圧力(BMEP), 最大の熱効率(BTE)は点火時期をかなり早めた場合に得られる.
- ✓ MBT点火時期は-20から-50 deg.CA TDC.

正味平均有効圧力(BMEP), 正味熱効率(BTE) 点火時期の影響, パラメータ: 空気過剰率 λ



- ✓ 水素を $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ の流量の5%添加 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 5\% \text{H}_2$)により,
- ・点火時期が上死点に近い(点火時期が遅延)場合のBMEPとBTEが増大,
 - ・MBT点火時期は-25から-35 deg.CA TDC.

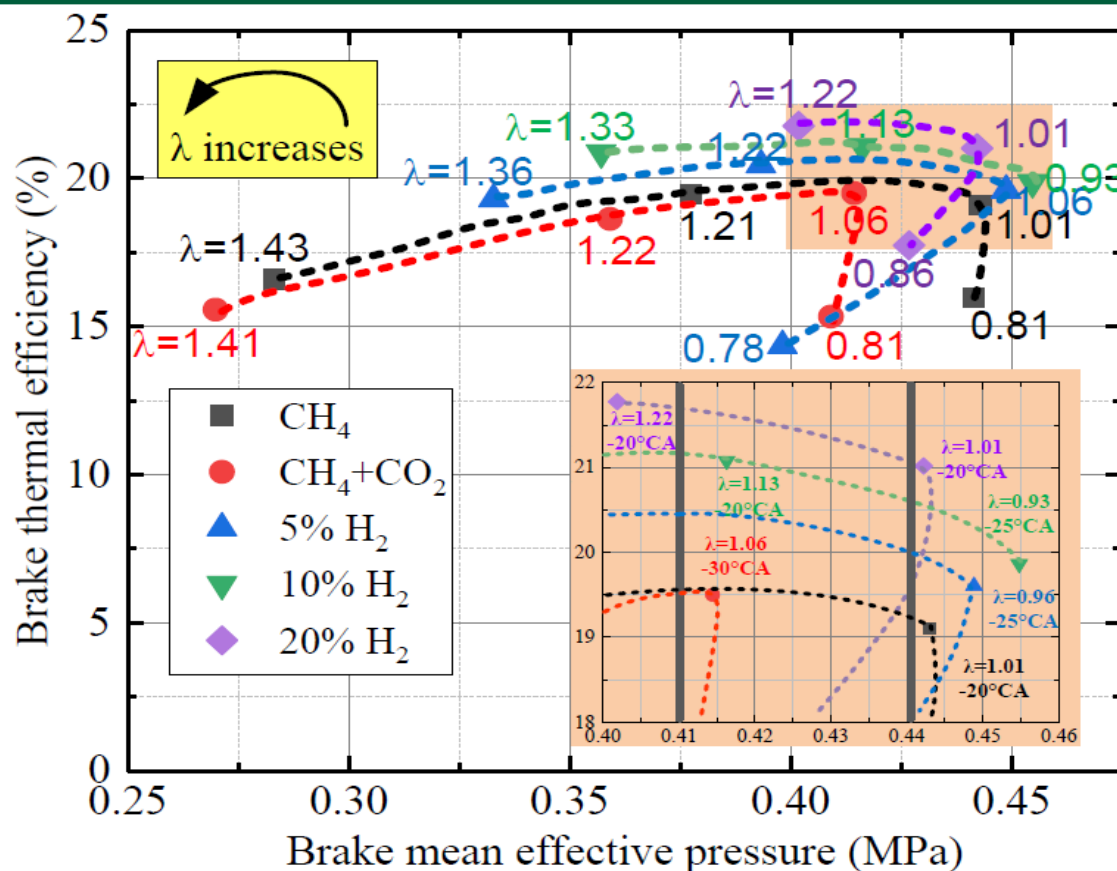
正味平均有効圧力(BMEP), 正味熱効率(BTE) 点火時期の影響, パラメータ: 空気過剰率 λ



- ✓ 水素添加割合の増大により, 点火時期が上死点に近い(点火時期が遅延)場合のBMEPとBTEが増大する.
- ✓ 水素添加割合の増大により, λ を増大させた時のMBTの必要進角が小さくなる.
- ✓ 水素添加割合20%(CH₄+CO₂+20%H₂)の時, いずれの λ でもMBTが-20 deg.CA TDC.

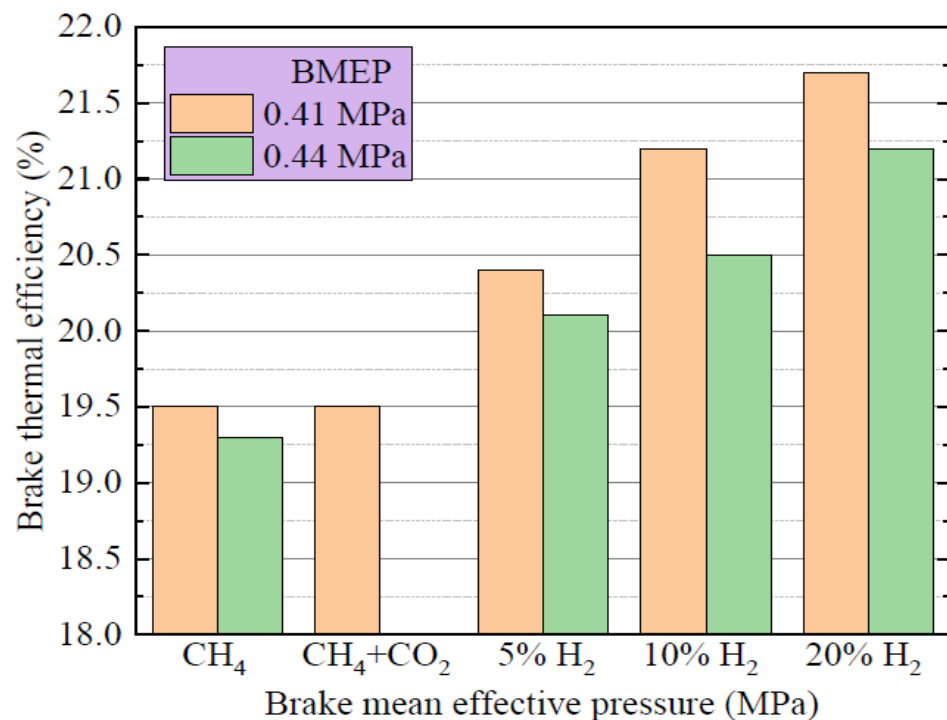
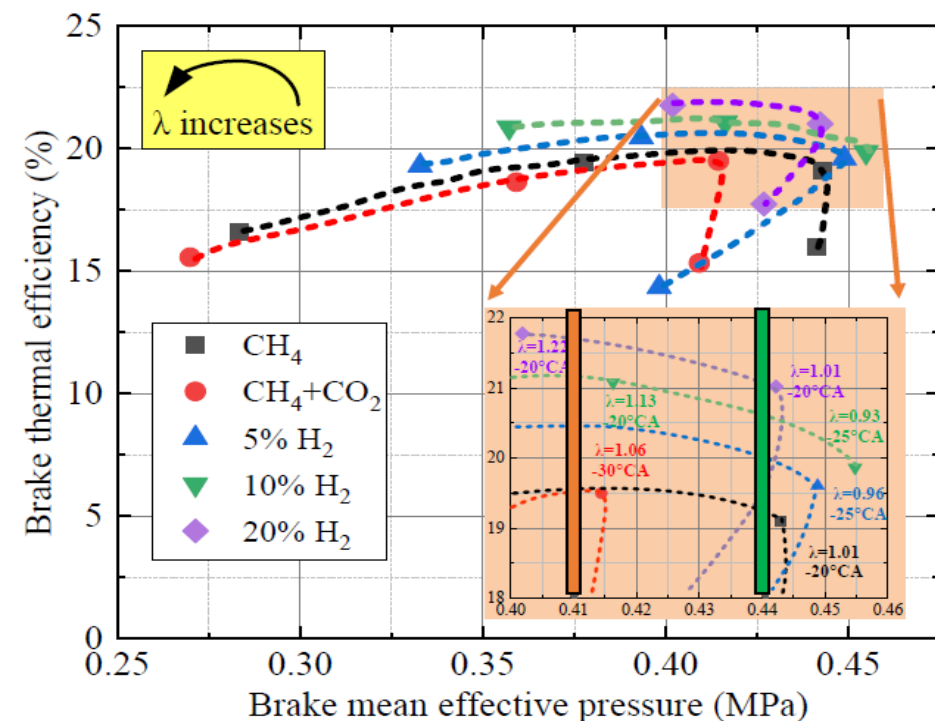
BTE-BMEP線図(フィッシュフック曲線)

λ スweep (各 λ でMBT点火時期)



- ✓ CH_4 に比べ, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ はフィッシュフック曲線が左下に移動, BMEPとBTEが低下する。
- ✓ 水素添加5%はフィッシュフック曲線が右上に移動, BMEPとBTEが向上する。
- ✓ 最大BMEPは水素添加10%で得られ, 最高BTEは水素添加20%で得られる。

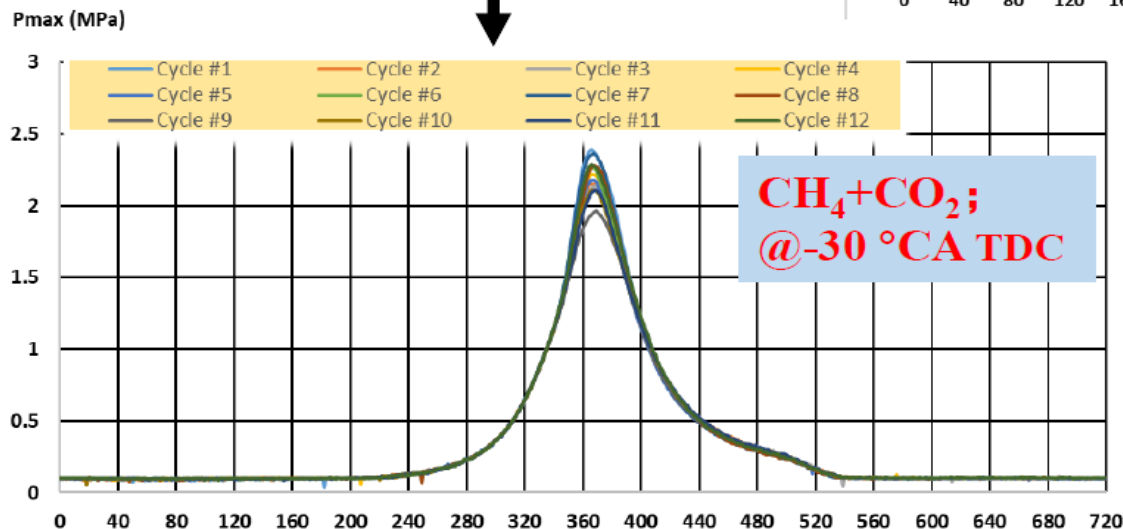
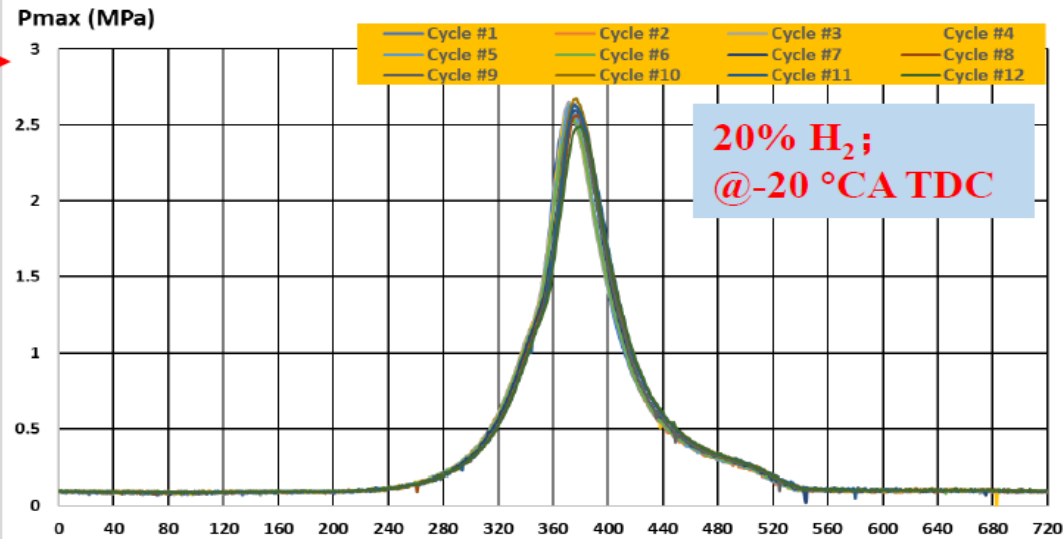
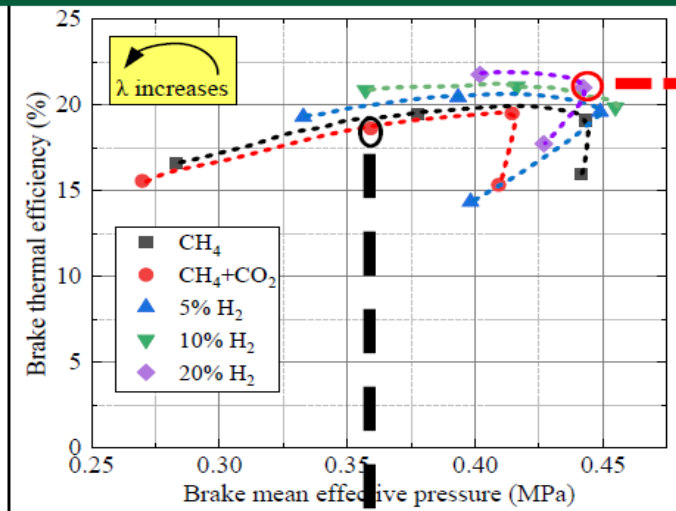
同一BMEP(軸トルク)での比較



- ✓ BMEP=0.41MPaで、水素添加20%により、CH₄+CO₂に比べBTEが19.5%から21.7%に、2.2ポイント向上.
- ✓ CH₄+CO₂ではBMEP=0.44MPaの軸トルクは出ないが、水素添加20%により軸トルクが回復. CH₄に比べBTEが19.3%から21.2%に、1.9ポイント向上.

筒内圧力のサイクル変動の比較

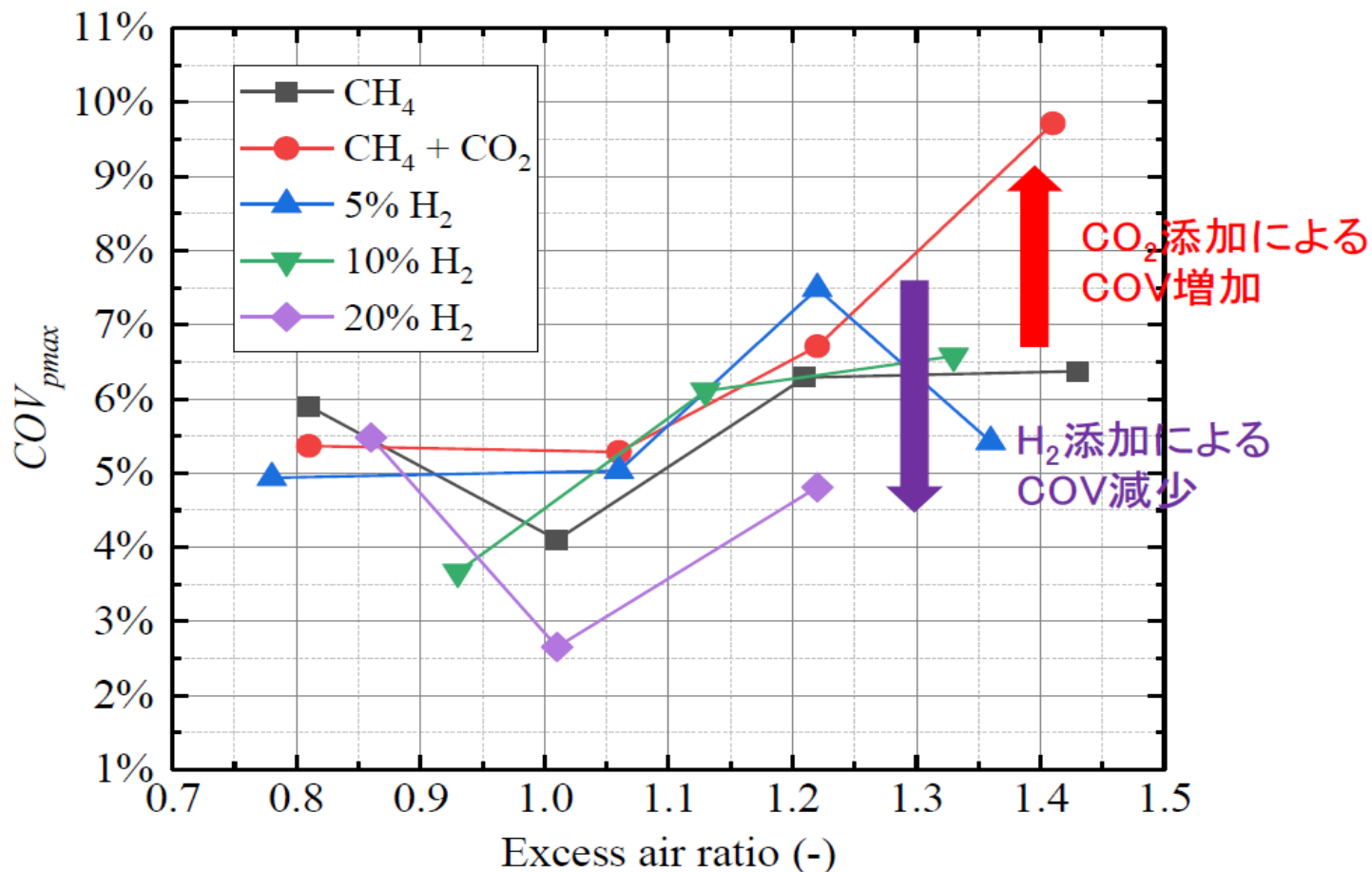
$\lambda=1.2$, MBT ignition timing, 連続12サイクル



✓ 水素添加20%により筒内圧力のサイクル変動が大きく減少する.

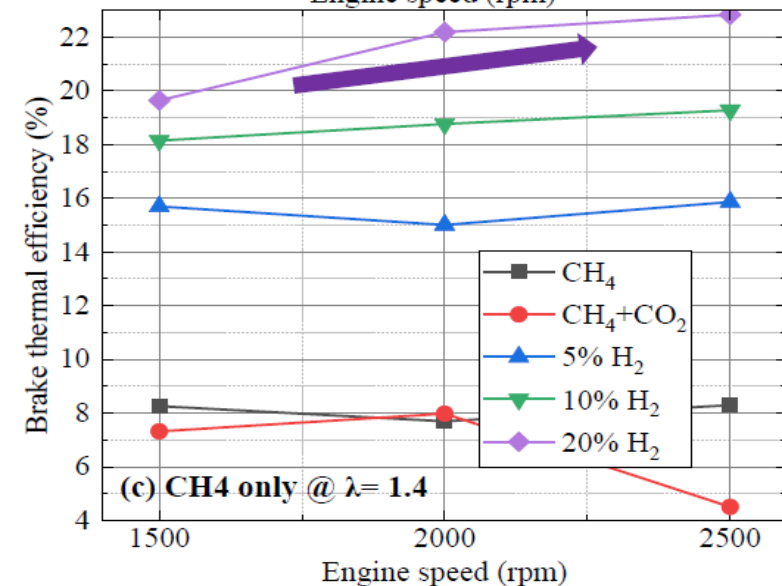
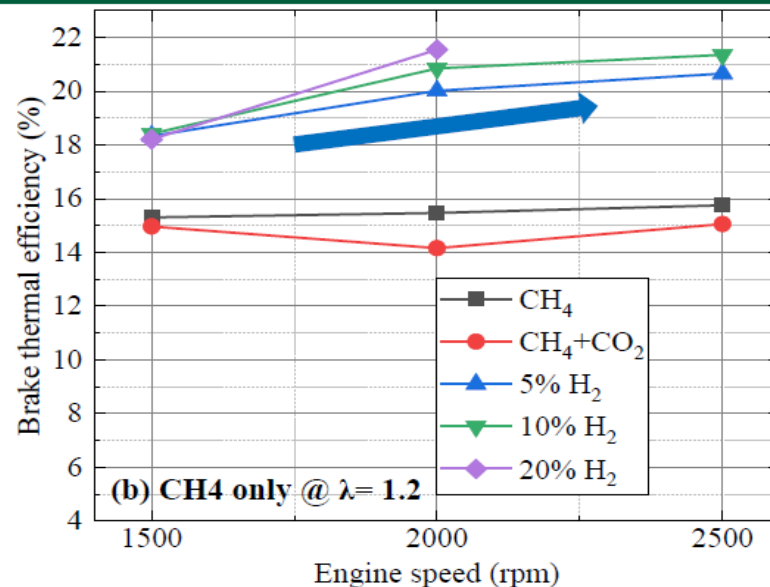
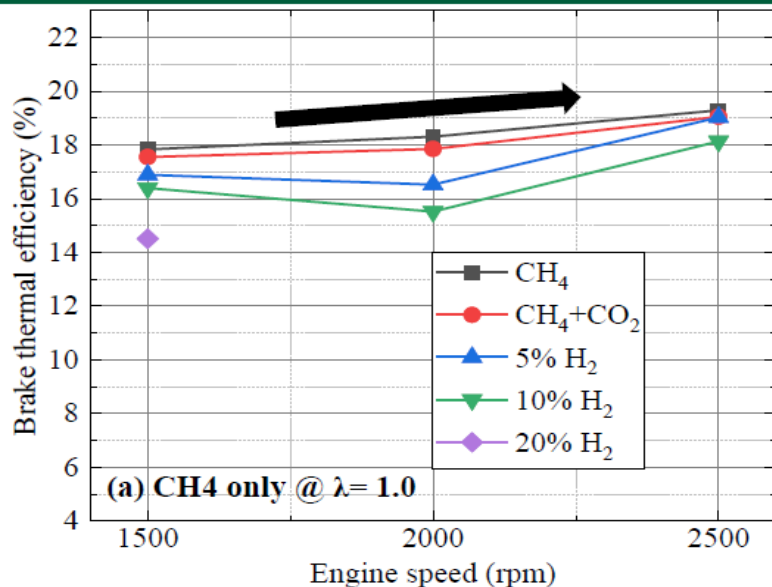
P_{max} の変動率(COV)

MBT ignition timing



- ✓ CH_4 に比べ $CH_4 + CO_2$ はCOVが悪化する. 特に $\lambda > 1.3$ の希薄側.
- ✓ 水素添加5%以上によりCOVは減少する.

BTEに及ぼすエンジン回転数の影響



- ✓ $\lambda=1.0$ では、エンジン回転数の増大 (1500rpm $\rightarrow$ 2500rpm) により、BTEが向上する。
- ✓ $\lambda=1.2, 1.4$ の希薄混合気では、水素添加の場合に、エンジン回転数の増大により、BTEが向上する。

研究目標

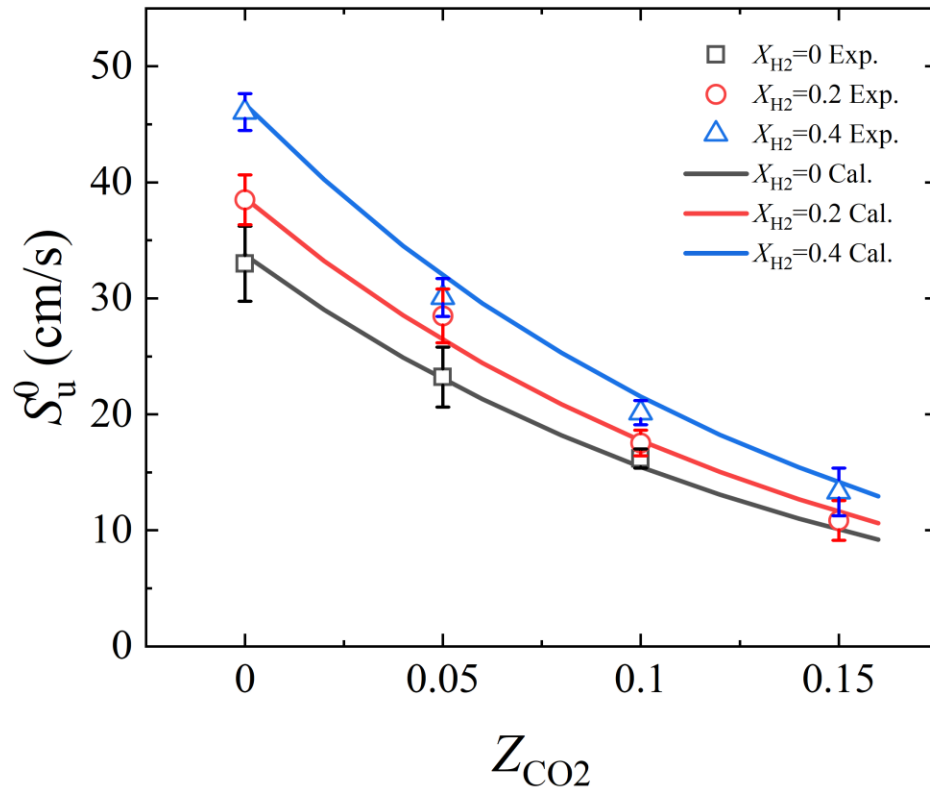
➤ 火炎伝播の基礎的特性の調査。

➡化学反応解析による層流燃焼速度、火炎構造、素反応の変化を評価した。

➤ 定容燃焼器による火炎伝播の観察実験で、火炎の膨張率が誘起する流体力学的不安定性が火炎挙動に及ぼす影響を調べ、希薄混合気の燃焼挙動の基礎データとする。

➡初期圧を変化させて希薄混合気の燃焼挙動を評価した。

層流燃焼速度



$$S_u^0 = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_n^0 = \frac{S_n^0}{\sigma}$$

S_u^0 : 層流燃焼速度

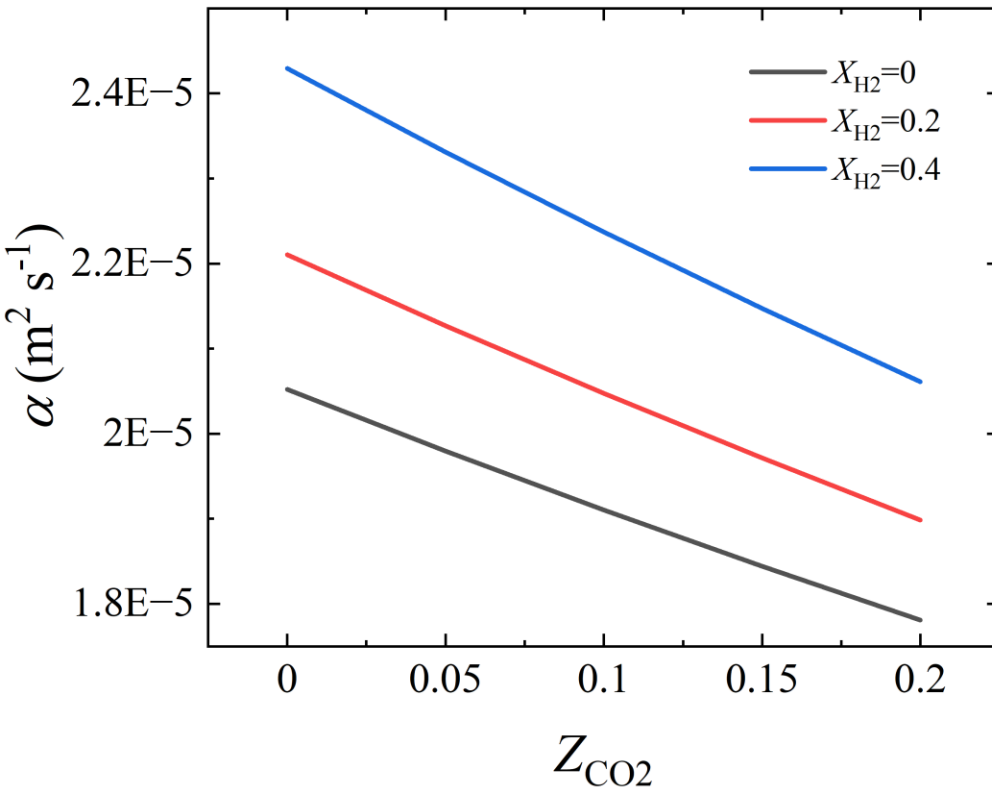
ρ_b : 既燃混合気密度

ρ_u : 未燃混合気密度

σ : 膨張率

- 実験値は計算値とよく一致した
- 層流燃焼速度は水素添加率の増加によって上昇するが、二酸化炭素希釈率が増加すると層流燃焼速度は減少する傾向を示した。

熱物性的な影響



$$S_u^0 \approx \frac{1}{\rho_u} \sqrt{\frac{\lambda \omega}{C_p}}$$
$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho_u C_p}$$

S_u^0 : 層流燃焼速度

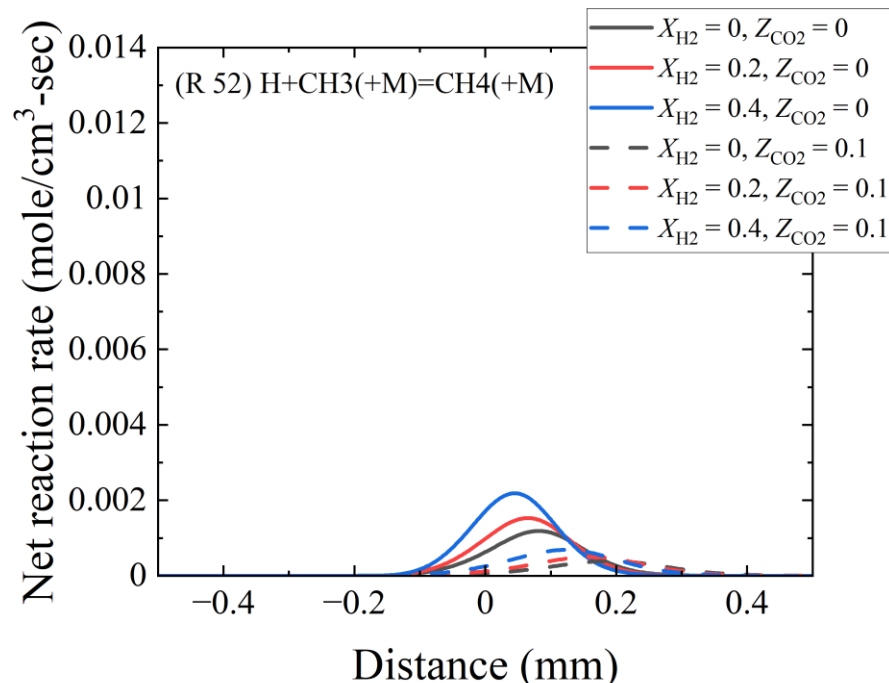
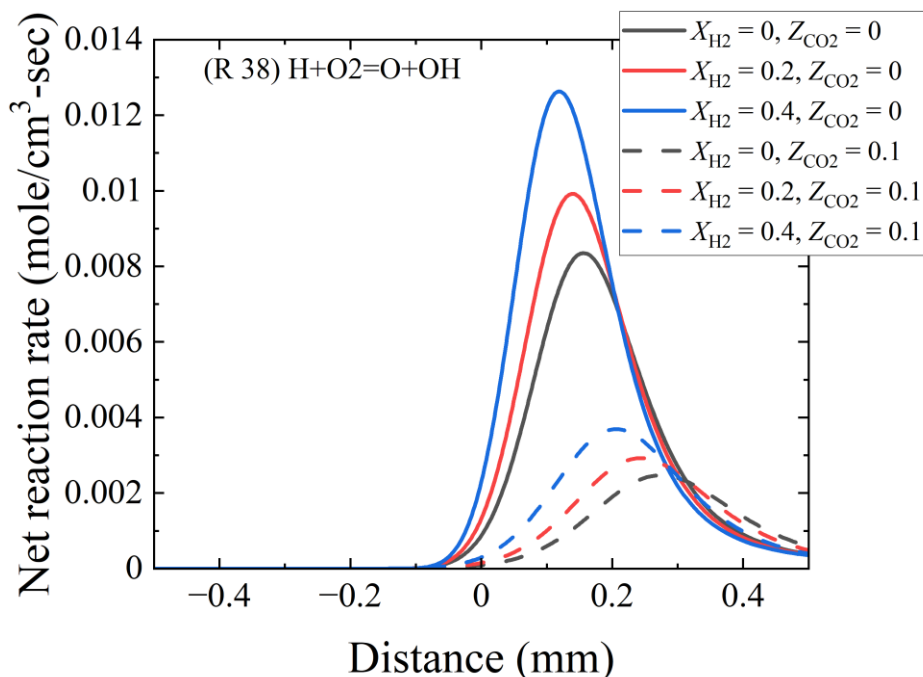
ρ_u : 未燃混合気密度

λ : 熱伝導率 α : 熱拡散率

ω : 反応速度 C_p : 定圧比熱

- 熱拡散率は層流燃焼速度と同じく水素添加率の増加によって上昇するが、二酸化炭素希釈率が増加すると層流燃焼速度は減少する傾向を示した

化学反応機構による影響



- 層流燃焼速度に対して最も正の感度を持つ (R 38) の反応速度は水素添加によって大きく上昇する。
- 層流燃焼速度に対して最も負の感度を持つ (R 52) の反応速度は水素添加によって大きく上昇するが、上昇の割合は (R 38) に比べて小さい。
- 水素添加により (R 38) が促進され、反応帯中のラジカル濃度が上昇し層流燃焼速度が増加する

燃焼実験の実験条件

➤ 実験条件

✓ $\phi = 1.0$, $P_i = 0.1$ MPa, $T_i = 283$ K

✓ $X_{H_2} = 0, 0.2, 0.4$

✓ $Z_{CO_2} = 0, 0.05, 0.1, 0.15$

✓ シュリーレン光学系

✓ Photron Fastcam AX-50

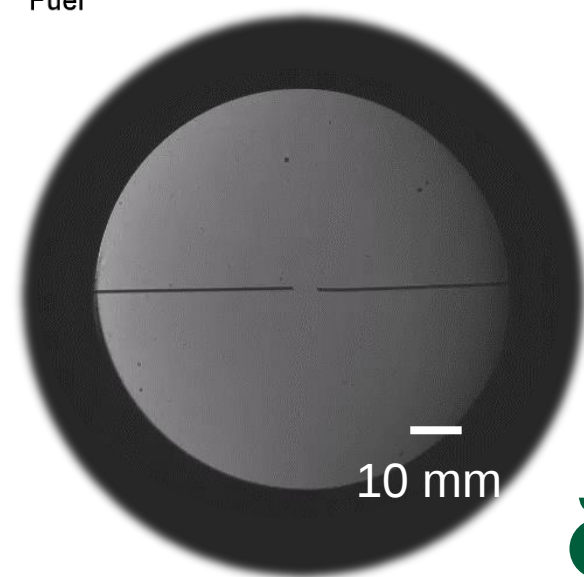
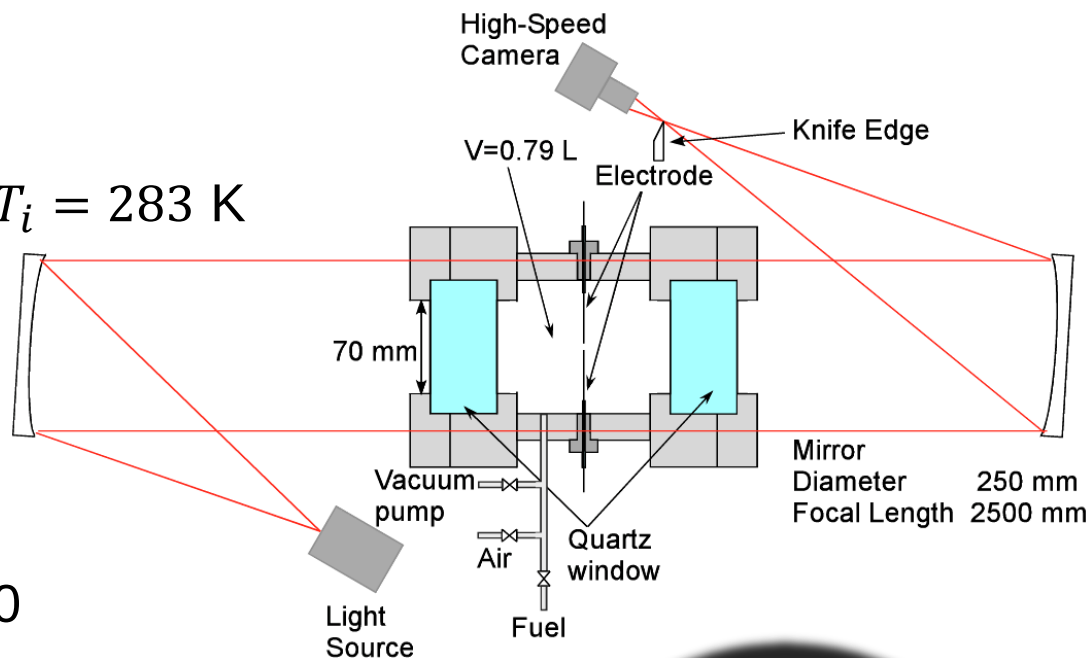
- 撮影速度: 5,000 fps

- 露光時間: 10 μ s

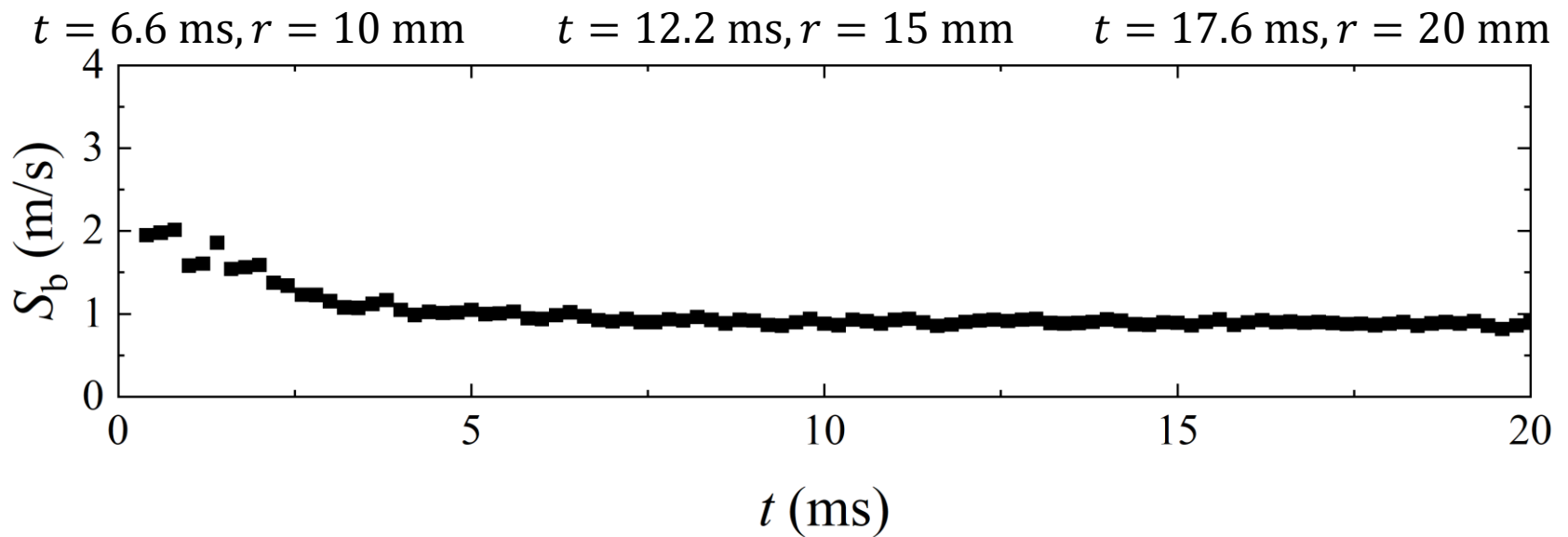
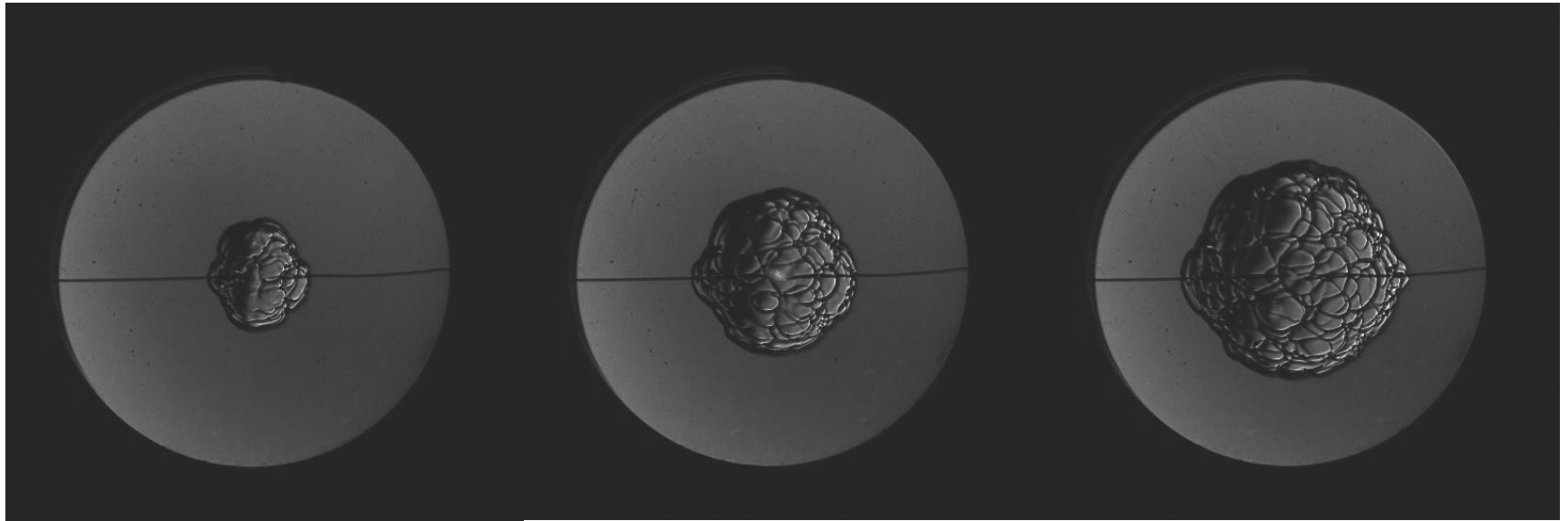
➤ 計算条件

✓ Chemkin-Pro^[3] (1D planar flame)

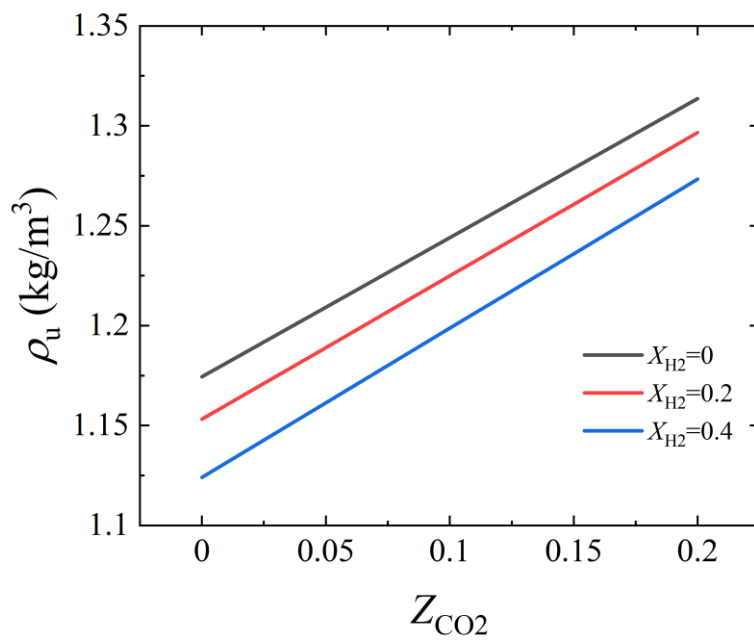
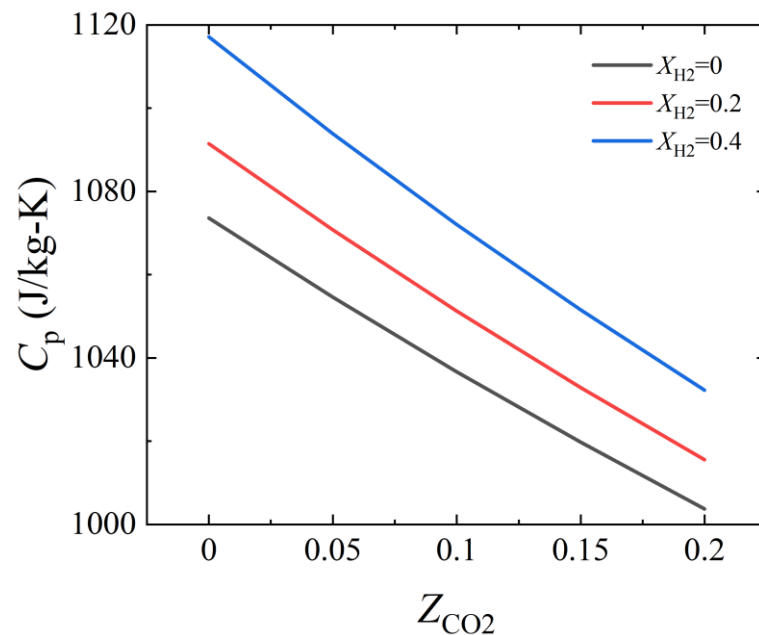
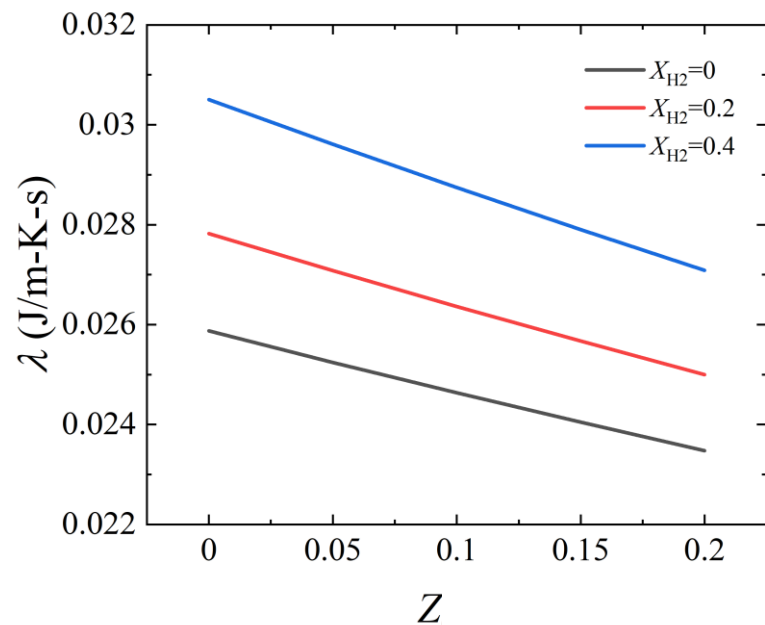
✓ GRI Mech 3.0 reaction model^[4]



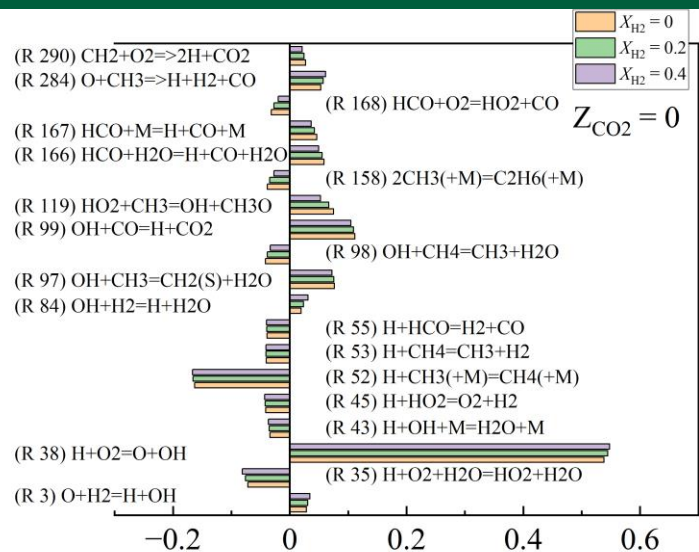
高圧実験



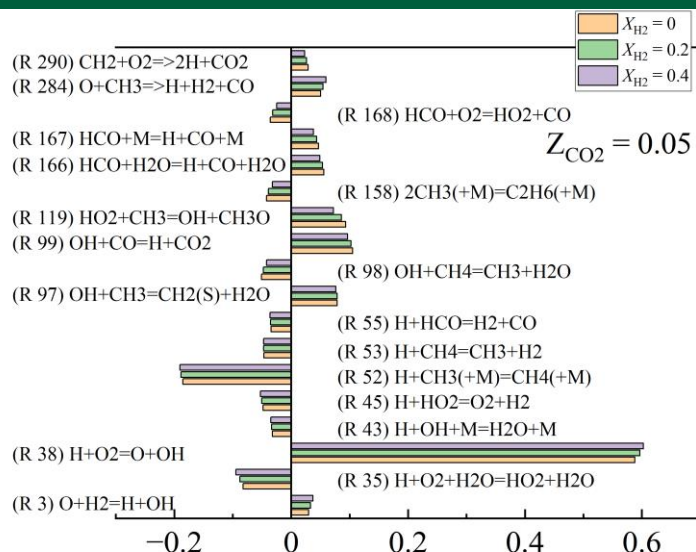
熱物性値の変化



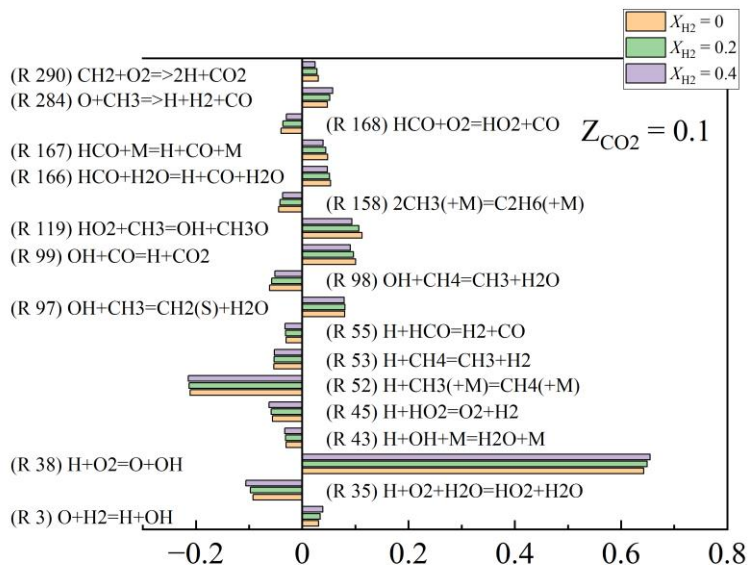
層流燃焼速度についての感度解析



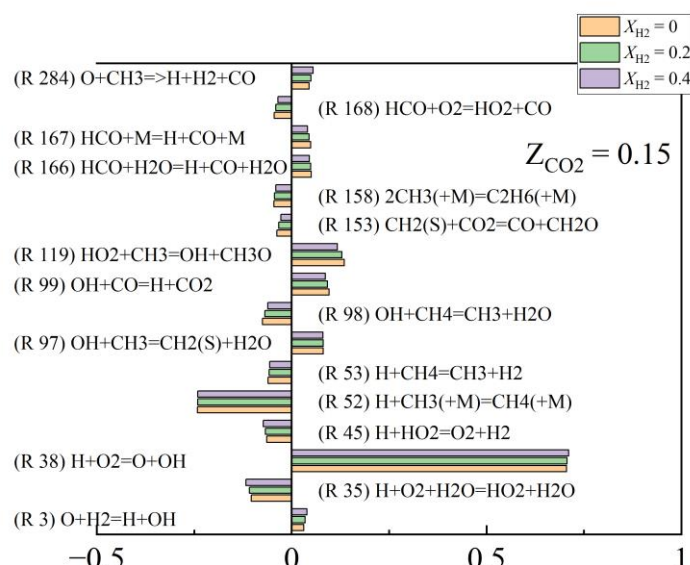
Normalized Sensitivity



Normalized Sensitivity

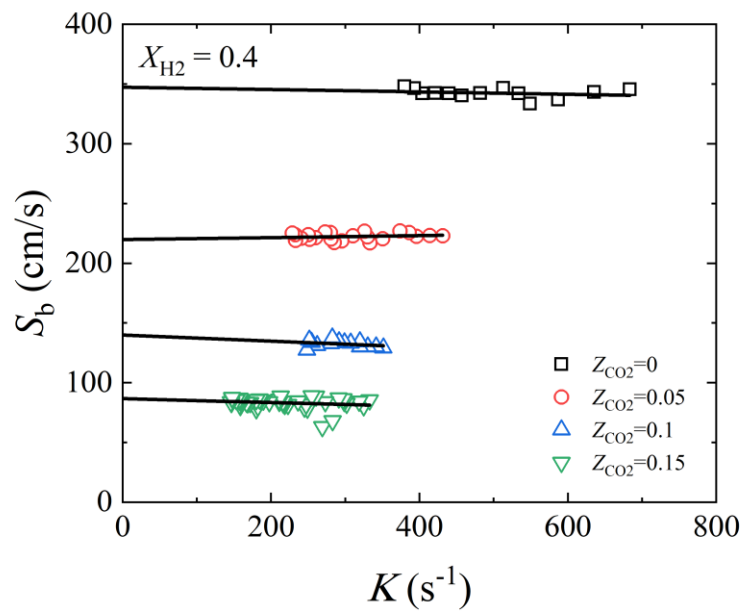
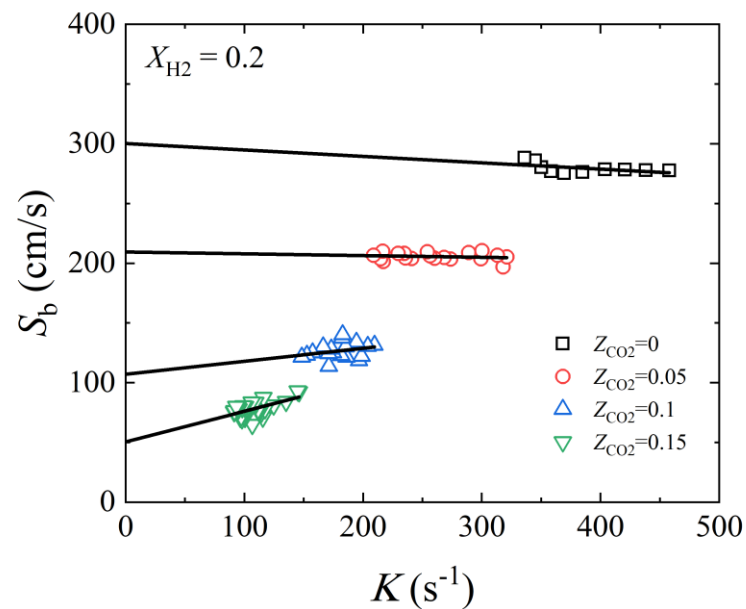
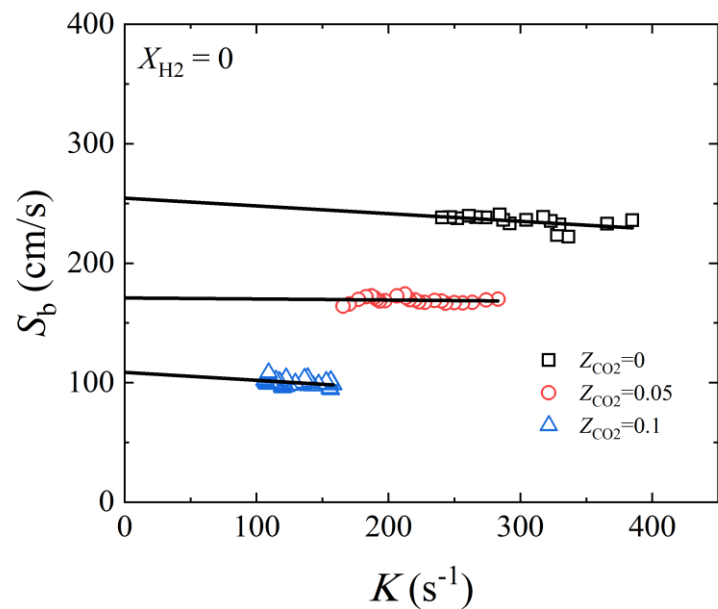


Normalized Sensitivity



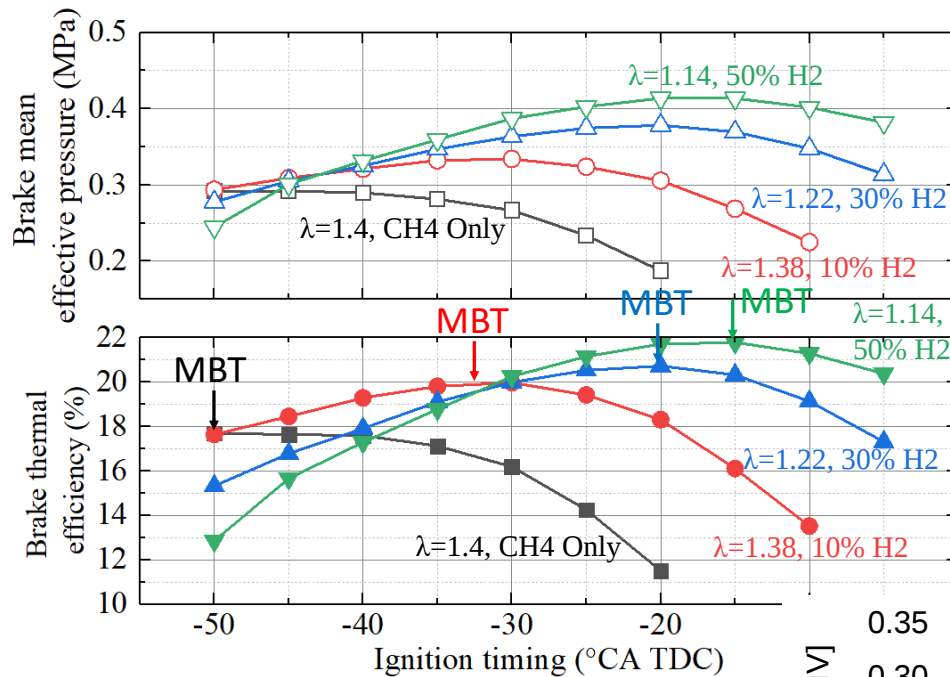
Normalized Sensitivity

層流燃焼速度についての感度解析



(5) システム検討

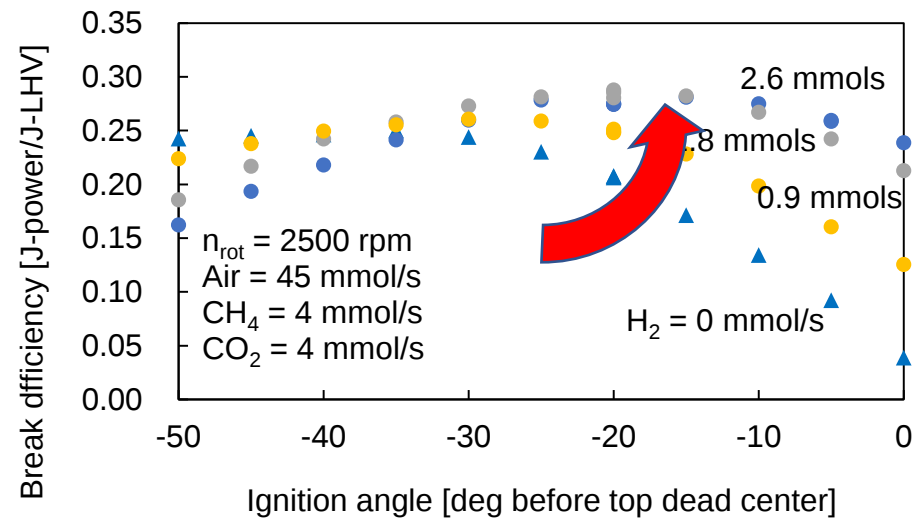
水素の直接噴射

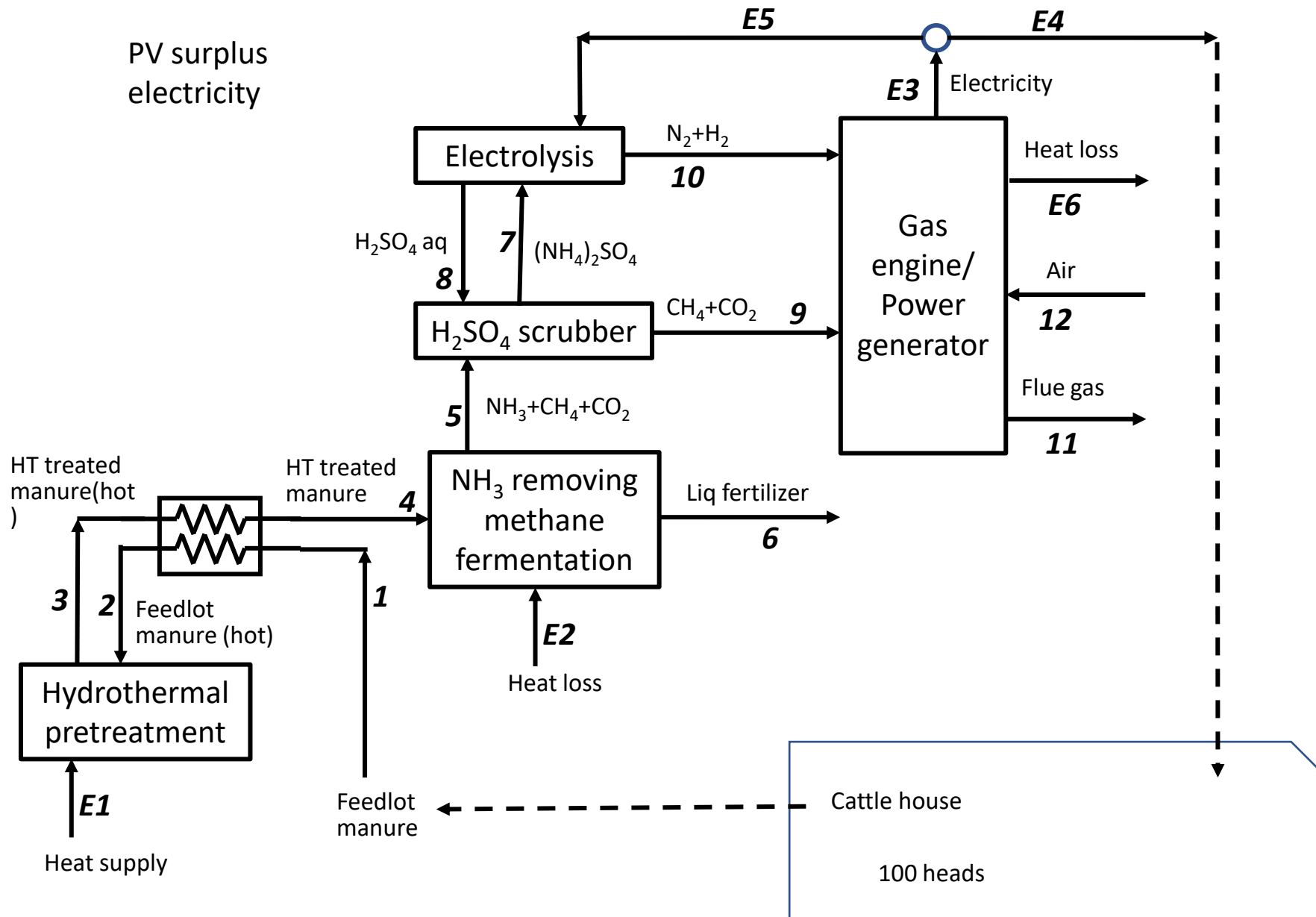


メタンへの水素の混合

今回のエンジンに替えて6倍の大きさの自動車のガソリンエンジンを用いることを考えれば、熱損失の割合は6割にすることができ、熱効率は56.3%となることが予想される。この場合のシステム全体の熱効率は34.7%と計算され、目標の34%を達成

エンジンへの水素の直接噴射



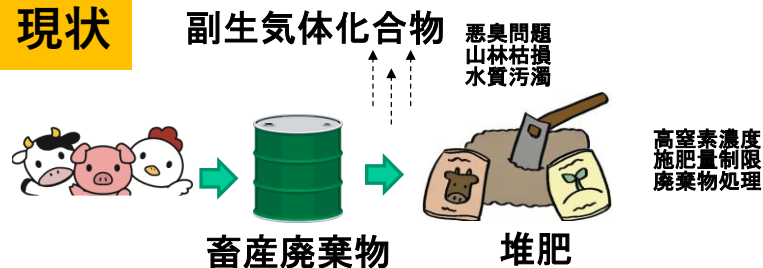


(6) 連結運転

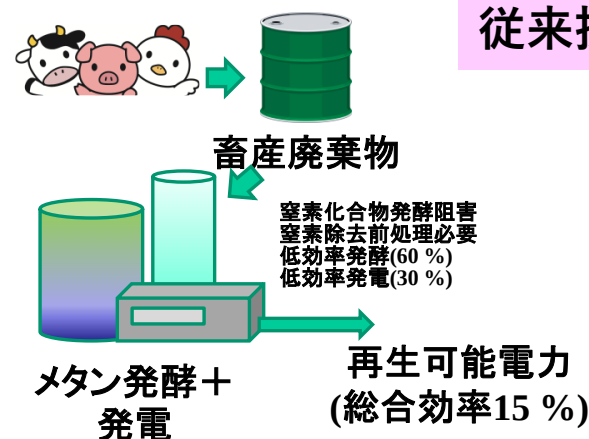
(7) 中間報告

1. 研究開発背景等

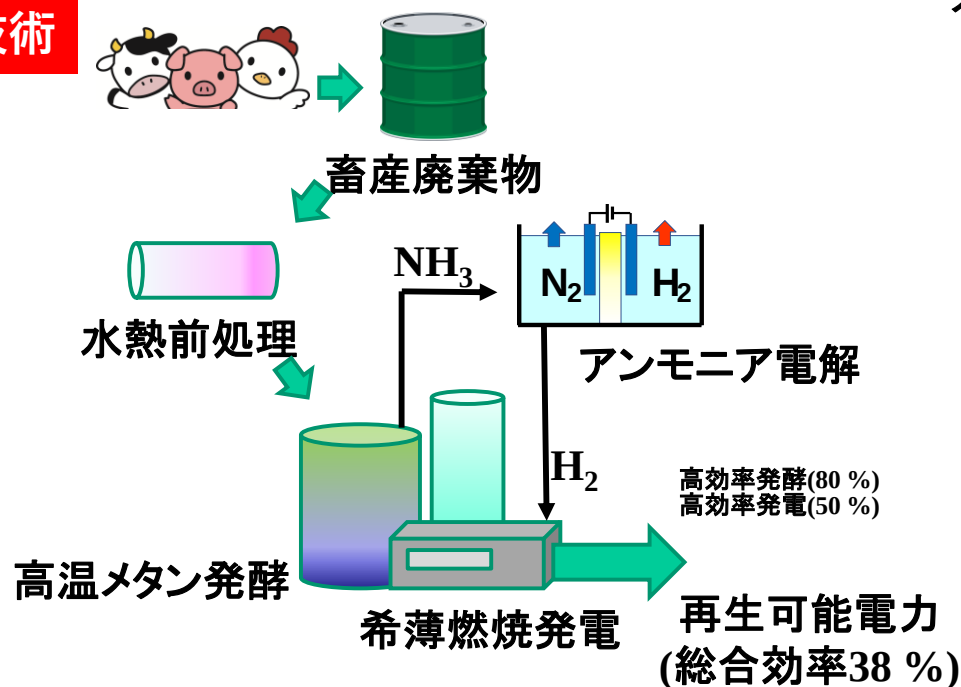
現状



従来技術



開発技術



水熱前処理でアンモニア生成
同時にメタン発酵効率向上

高温メタン発酵でアンモニア分離

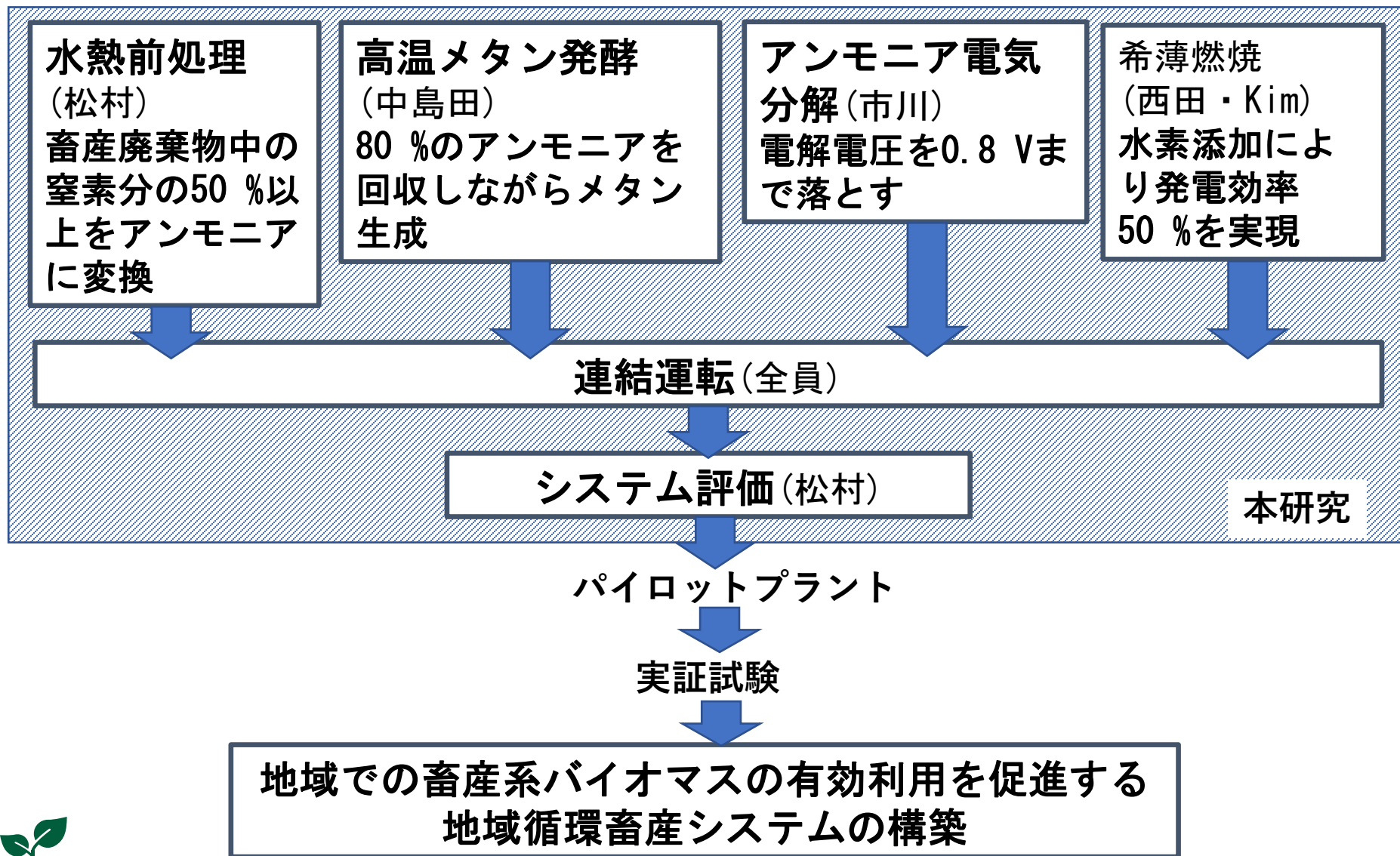
アンモニア電解で水素生成

水素添加で高効率希薄燃焼発電

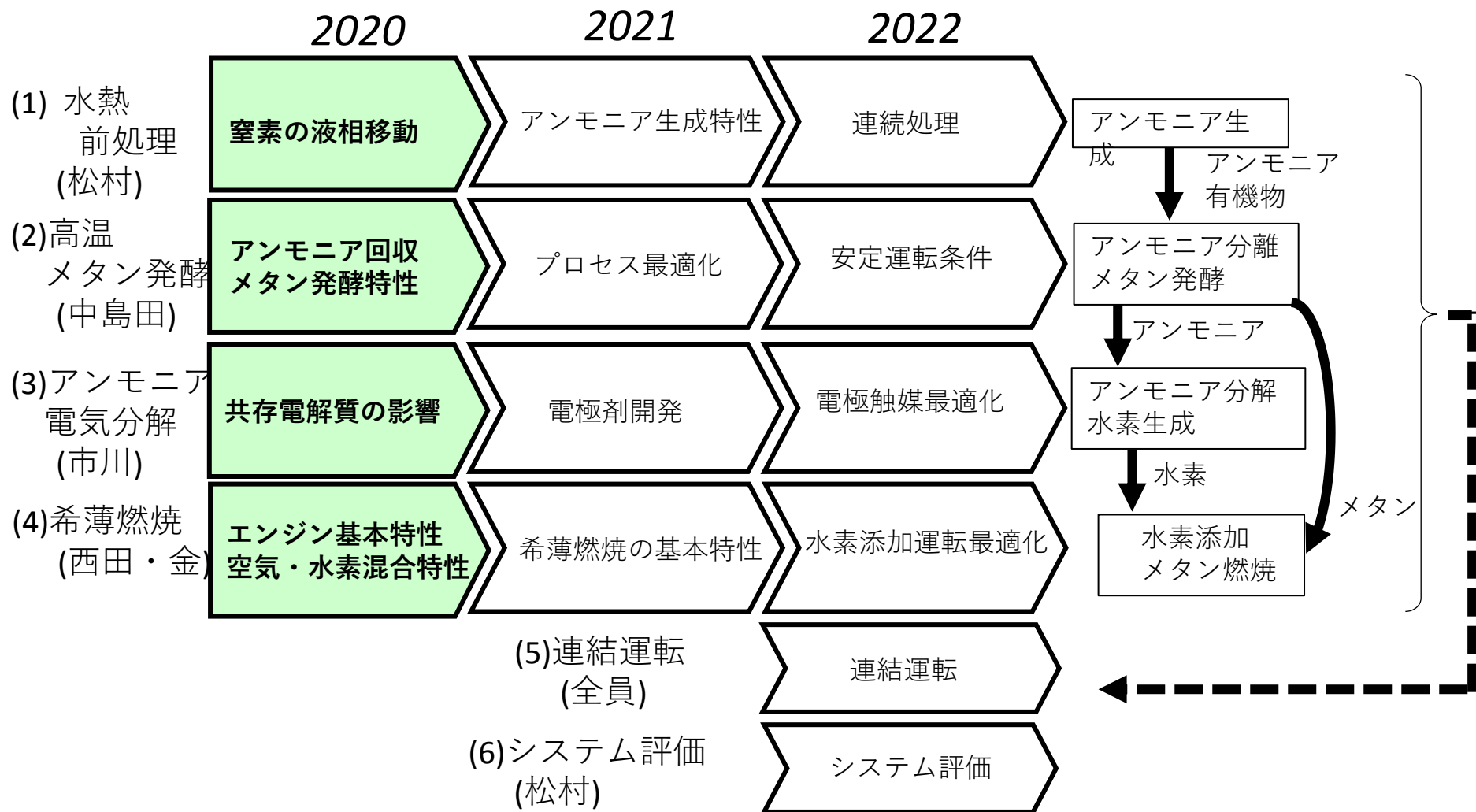
2. 研究開発目的

本研究では、このような事例の代表として畜産農家を対象とし、地域におけるバイオマス利用の実現に資する効率化技術の開発を行う。特に、畜産廃棄物中に存在するアンモニアに着目し、畜産廃棄物からアンモニアを生成する水熱処理、生成物をアンモニアを除去しながらメタン発酵する高温メタン発酵、生成したアンモニアから水素を得るアンモニア電気分解、ガスエンジンにおけるメタン燃焼に水素を混合して高効率燃焼する希薄燃焼を組み合わせ、畜産廃棄物からの発電電力量を倍増するシステムを実現することを目的とする。

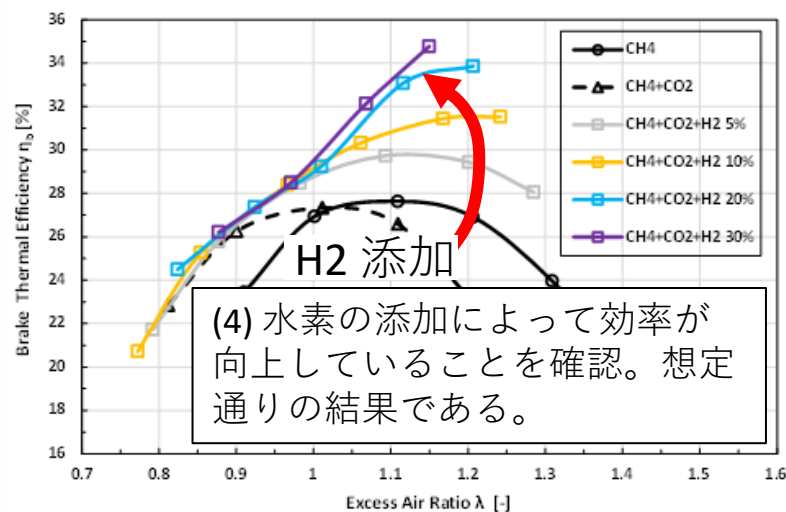
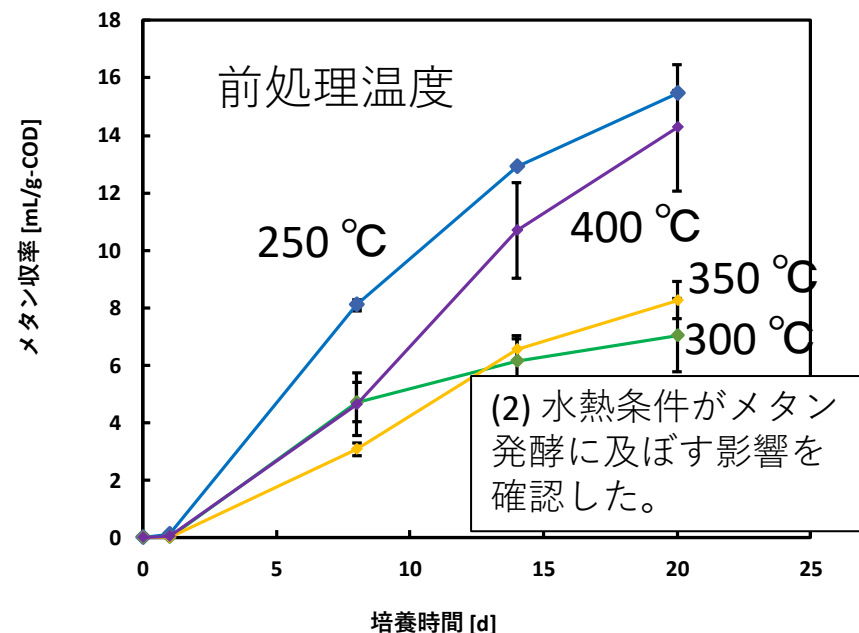
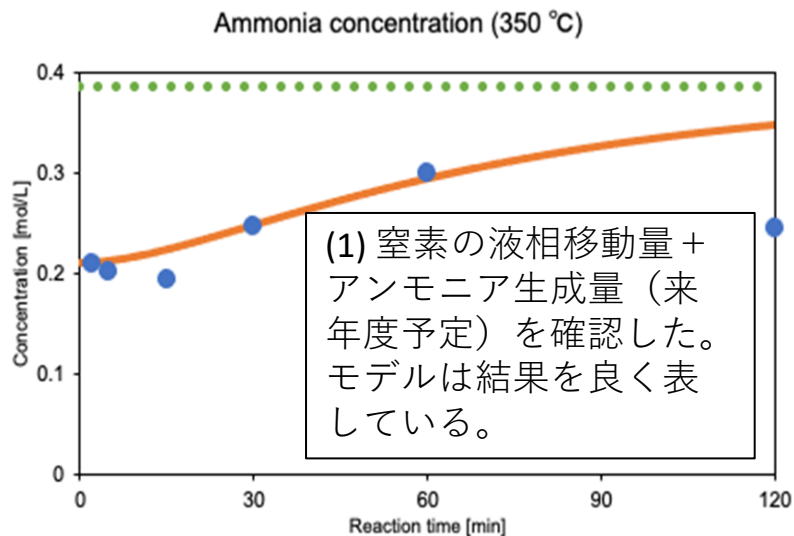
3. 研究目標及び研究計画



4. 研究開発内容



5. 結果及び考察



6. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献 (1)進捗状況

計画以上の進展がある（赤字部分）

(1) 水熱前処理

液相に窒素含有化合物がどれだけ移行するかを確認するだけでなく、**アンモニア濃度の挙動まで確認、さらに反応速度論的解析も行った。**

(2) 高温メタン発酵

メタン発酵およびアンモニア回収プロセスの最適化を、モデル排水を用いて先に検討し、攪拌型メタン発酵槽からのアンモニア回収には、発酵pHおよびガス循環速度が多く影響し、**アンモニア除去速度に対してアンモニア濃度の1次式で記述できることを確認。**

(3) アンモニア電気分解

研究の過程で明らかとなった反応メカニズムに基づき、電解質の種類と添加量については、早々に結論を得た。**先取りして白金よりも汎用性の高いニッケルに着目して白金黒処理を行い一定の成果を得た。**

(4) 希薄燃焼

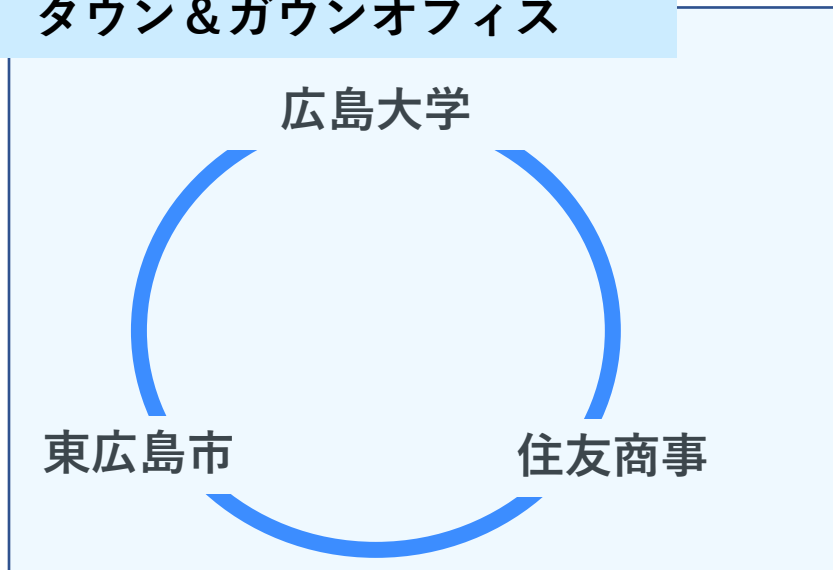
メタン：二酸化炭素が1：1の混合ガスで運転している火花点火機関に、水素を供給することにより、正味熱効率をかなり向上させることができるという重要な結果を確認できた。

目標は十分に達成できる

6. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献 (2)環境政策等への貢献



広島大学 タウン＆ガウンオフィス



広島大学 「カーボンニュートラル × スマートキャンパス5.0 宣言」

宣言

1. 広島大学は2030年までに、通勤・通学を含めたキャンパスで使うエネルギーのカーボンニュートラルを実現します。
2. 広島大学は2030年までに、高規格5Gネットワーク網を基盤としたSociety5.0を実装したスマートキャンパス5.0を実現します。

ロードマップ

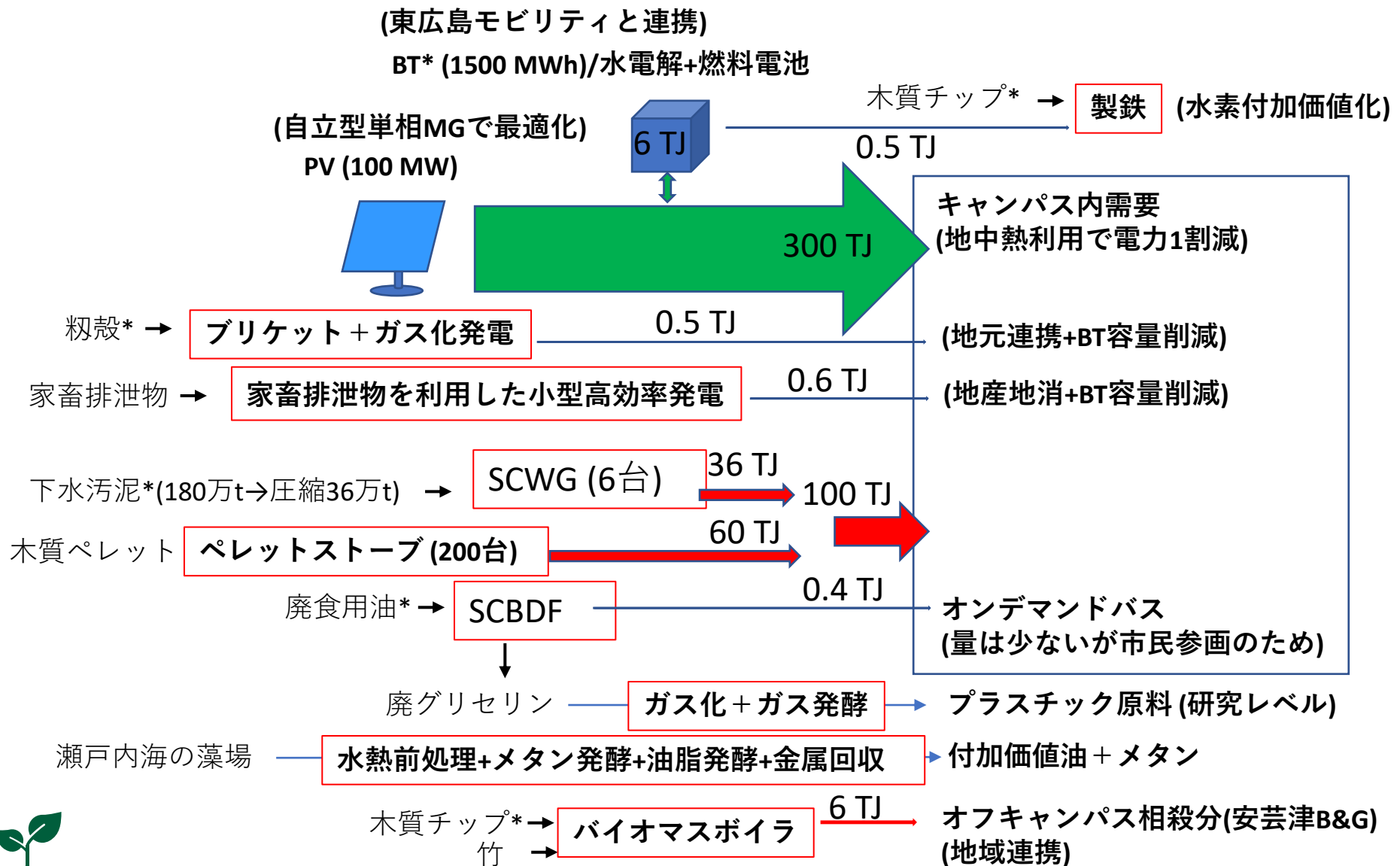
1. カーボンニュートラル

年度	目標
2021年度	PV設置開始(屋上、駐車場)
2022年度	すべての屋上、駐車場にPV設置完了
2025年度	すべての建物に地中熱利用システム導入
2030年度	カーボンリサイクルシステム稼働 カーボンニュートラル達成
2. スマートキャンパス5.0

年度	目標
2020年度	電動キックボード、New Mobility 実証導入開始
2021年度	Local5Gラボ導入(国際交流拠点)、 基地局シェアリング方式での高規格商用5G導入開始
2025年度	高規格5G環境整備完了
2030年度	Society5.0の実装 (人、モノ、金の流れについて仮想空間と実空間を同期)

2021年1月26日 宣言

6. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献 (2)環境政策等への貢献



7. 研究成果の発表状況

項目	完了	予定
論文（査読あり）	0	0
論文（査読なし）	0	0
学会発表	6	7
知的財産	0	0
「国民との科学・技術対話」	4	5
マスコミ等への公表・報道	1	0
受賞	0	0

8. 新型コロナウイルスによる研究進捗への影響

いくつか問題は発生

- ・ 装置納入遅れ
- ・ 大学封鎖のために研究開始できず
- ・ 講義オンライン化への対応でエフォート確保困難

が、研究順序の交換や効率化により
影響は最小限に抑制

9. 研究経費の内訳

		令和2年度		令和3年度	令和4年度	主な用途
		契約額	実績額	計画額 (繰越額を含む)	計画額	
直接経費	物品費	13,730	18,586	10,613	11,361	令和2年度：水素添加メタンガスエンジンの性能試験装置、バッチ式水熱処理反応器、カラムオーブン 令和4年度：連続式水熱処理反応器（計画）
	人件費・謝金	6,330	4,460	6,580	1,408	令和2年度：研究員（3名）
	旅費	2,270	77	3,000	2,900	令和2年度：76,700円（実績）
	その他	1,652	859	1,407	1,331	
	直接経費合計	23,982	23,982	21,600	21,600	
間接経費合計		7,195	7,195	6,480	6,480	
合計		31,177	31,177	28,080	28,080	

