

希土類窒化物蓄冷材の GM 冷凍機蓄冷器内での配置の検討

Study on arrangement of rare earth nitride materials in regenerator of a GM cryocooler

宮内 隆至, 小林 弘, 正田 康平, 中川 貴, 山本 孝夫(阪大); 増山 新二(大島商船高専)

MIYAUCHI Takayuki, KOBAYASHI Hiroshi, SHODA Kohei, NAKAGAWA Takashi, YAMAMOTO Takao (Osaka Univ.);

MASUYAMA Shinji (Oshima National College)

E-mail: miyauchi-t@mit.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

リニアモーターや MRI に用いられる超伝導磁石は、液体 He を用いて 4.2 K 付近に冷却される。この低温を得るために現在、GM(Gifford-McMahon)冷凍機が多く用いられ、市販機には HoCu_2 の蓄冷材が充填されている。より高い冷凍効率を実現するには、 HoCu_2 の特性を超える蓄冷材の開発が望まれる。重要な特性である 4~15 K の温度域での比熱が HoCu_2 より高い物質として、我々は Ho-Er の二元系窒化物($\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$)を見出している[1]。この組成 x により温度-比熱特性は連続的に変化する。試作した窒化物蓄冷材を充填した GM 冷凍機の冷凍能力は、 HoCu_2 を用いた場合での冷凍能力に近いことを実測している[2]。本研究では、 x を変えた複数種の窒化物蓄冷材を蓄冷器内に配置することで、より冷凍能力を高めることができる可能性をシミュレーションを用いて検討した。

2. 計算手法

窒化物試料($\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$, $x=0, 0.5, 0.75$)の三つの試料は Er 金属或いは Ho-Er 合金材を、高温高压の窒素ガス内で窒化することで合成し、これらの比熱と熱伝導度を測定した。これらは既に報告している[1][2]。これらの材料を GM 冷凍機に様々な配置で充填した場合に得られる、4.2 K における冷凍能力や蓄冷器内の温度分布を米国 NIST が開発した REGEN3.3 コードを用いて計算した。上記の実測データに加えて計算条件として冷凍試験を実施した冷凍機 (RDK-101D) の蓄冷器の形状寸法や He ガスの圧力や流量、周波数などを入力した。蓄冷材の条件としては、粒径 200 μm の球材で空間充填率は 60%とした。比較対象とした HoCu_2 等の既存の蓄冷材の比熱と熱伝導度は、REGEN3.3 のデータベースに登録された値を利用できるが、新規物質では登録されていないため我々の実測データを数式化して組み込んだ。これらの計算により、複数の窒化物蓄冷材の配置や相対的量を変化させて冷凍能力を比較検討した。

3. 結果

想定した 0.1 W 型 GM 冷凍機の全長 10 cm の 2 段目蓄冷器の高温端側には Pb が 6 cm、低温端側には HoCu_2 が 4 cm 充填されている。まず Pb をそのままにして HoCu_2 の充填部分を二種の窒化物に置き換え、最低温側に ErN を y cm、 $\text{Ho}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{N}$ または $\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{N}$ を $4-y$ cm 配置した場合の計算結果を図 1 に示す。低温側に ErN を置くのは比熱のピーク位置が 4.58 K と 4 K に近く、二元系窒化物はより高温($\text{Ho}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{N}$: 7.9 K、 $\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{N}$: 11.0 K)にあるからである。比較のために Pb と HoCu_2 を 6 cm と 4 cm に充填した場合の冷凍能力を水平線で表わし、Pb と ErN を 6 cm と 4 cm で充填した場合の冷凍能力を一点鎖線で示した。 $\text{Ho}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{N}$ を用いた場合はどんな ErN 量(y)に於いても HoCu_2 での冷凍能力を上回った。一方、 $\text{Ho}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{N}$ を用いた場合は ErN 量が $y=0.6$ cm 以上であればそれを上回った。ErN 量を増やすと $y=2.5$ cm までは冷凍能力は上昇するが、それ以上では全部を ErN 置換した場合 ($y=4$ cm) の値に漸近しそれを上回ることにはなかった。

次に、先と同じく高温端から Pb、Ho-Er の二元系窒化物、ErN の順に配置し、相対的充填量を Pb: $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$: ErN=6:1.5:2.5 としながら、蓄冷器の全長を 10 cm から短縮した時の冷凍能力を計算した。図 2 の結果が示すとおり、4 K での冷凍能力を下げることなく蓄冷器を 6 cm まで短くすることが可能で、希土類窒化物の蓄冷材の充填量は 2.4 cm まで減らせることを見出した。

参考文献

1. T.Nakano *et al* : ErN and HoN spherical regenerator materials for 4 K-GM Cryocooler. J.Appl.Phys. **101**.251908 (2012)
2. T.Nakano *et al* : 4 K-GM Cryocooler Performance and Thermal Conductivity of $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{N}$. Proc.Res.Soc.Symp **1492**, 53-58 (2013)

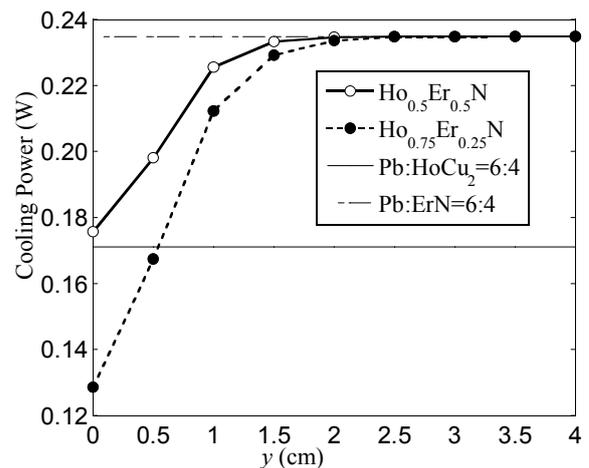


図 1 Cooling power at 4.2 K calculated by varying packing length of ErN in regenerator.

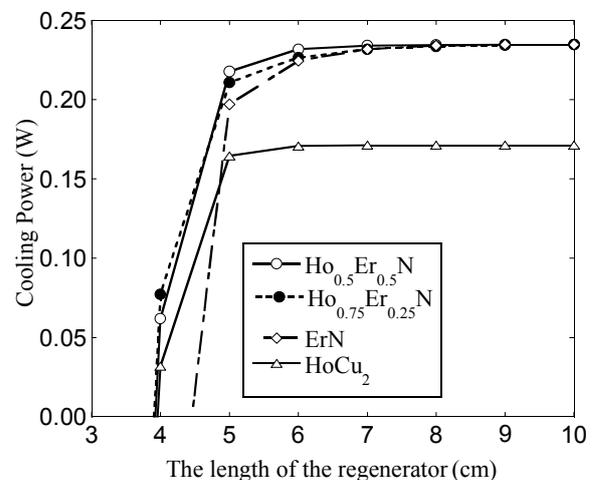


図 2 Cooling power at 4.2 K calculated by varying total length of regenerator.

複動コンプレッサ型イナータンスチューブパルス管冷凍機 Inertane tube pulse tube refrigerator with double action compressor

朱 紹偉(同濟大学)
ZHU Shaowei (Tongji University)
E-mail: swzhu(a)tongji.edu.cn

1. INTRODUCTION

There are several kinds of methods to recover the expansion work of the pulse tube refrigerator, such as step piston, displacer, double piston. Here, a double acting compressor type in which a back compression space which is 180 degree phase angle with a compression space is connected to the warm end of the pulse tube for recovering expansion work is discussed by numerical simulation.

2. STRUCTURE

Figure 1 shows the schematic of the inertane tube pulse tube refrigerator with double action compressor. The compression space is connected to the after cooler, the expansion space is connected to the warm end of the pulse tube. The pressures in the compression space and the expansion space are in phase if the pressure drop is not considered, so if the compression space inputs work to the refrigerator, the expansion space gets work. The inertane tube generates standing wave for getting higher efficiency of the regenerator.

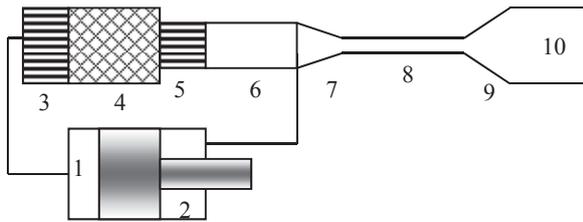


Figure 1 schematic of inertane tube pulse tube refrigerator with double action compressor

- 1. compression space 2. expansion space 3. after cooler
- 4. regenerator 5. cold head 6. pulse tube 7. cone
- 8. inertane tube 9. cone 10. buffer

3. NUMERICAL RESULTS

Figure 2 shows the compression work, input work, expansion work, enthalpy flow of the pulse tube, work recover ratio, cooling power and efficiency vs. swept volume ratio of the expansion space over the compression space with the inertane tube $\Phi 30 \times 1200$ and working at 150Hz. There is an optimum swept volume ratio 0.15 with which the efficiency gets maximum. With the increasing of the swept volume ratio, the recovered work increases. The work recover ratio at optimum point is 14%.

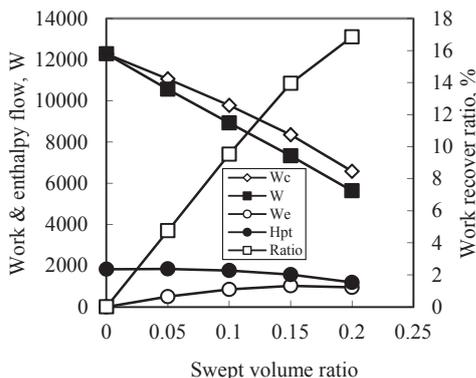


Figure 2a Work, enthalpy flow and work recover ratio

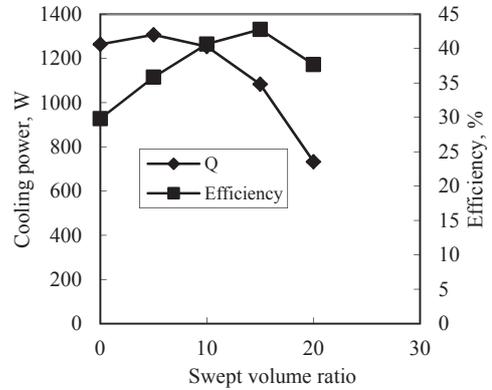


Figure 2b Cooling power and efficiency

Figure 3 shows the PV diagrams of the compression space and expansion space at swept volume ratio 0.15. The compression space inputs work, the expansion space gets work.

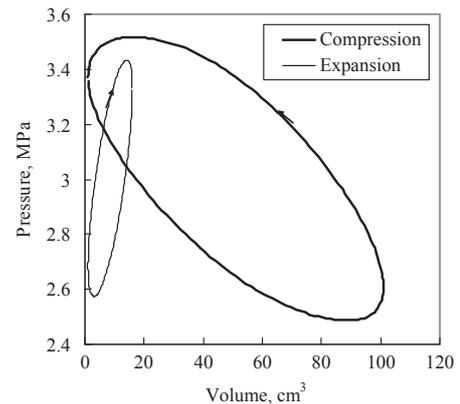


Figure 3 PV diagrams

4. DISCUSSION

Like Stirling refrigerator, work recover type pulse tube refrigerator also can work as a refrigerator, a heat pump, and an engine. If the swept volume ratio is smaller than the temperature ratio, it works as a refrigerator or an engine. If the swept volume ratio is larger than the temperature ratio, it works as a heat pump or a cold engine. The cold engine means to use cooling source such as LNG to generate power. The optimum swept volume ratio should be proportional to the temperature ratio. This method may be more effective at higher refrigeration temperature range because the expansion work increases with the increasing of the refrigeration temperature.

5. CONCLUSION

Numerical simulation results show that the double action compressor pulse tube refrigerator is a possible method to recover the expansion work to let pulse tube refrigerator efficiency increase.

REFERENCE

1. Shaowei Zhu, et al, Cryogenics 50(2010) pp320-330.
2. 朱紹偉, パルス管型蓄熱機関, 特開 2010-236744

小型 2K GM 冷凍機の研究開発 Development of compact 2K GM cryocoolers

許名堯, 包乾, 土屋 彰広, 李 瑞 (住友重機械工業)
Xu Mingyao, BAO Qian, TSUCHIYA Akihiro, LI Rui(SHI)
E-mail: Mgy_Xu@shi.co.jp

1. はじめに

当社の 4KGM(Gifford-McMahon)冷凍機は、MRI をはじめとする超伝導マグネットの冷却システムに広く使われている。これらのシステムの許容度から、4KGM 冷凍機の小型化について徹底的に追及されてこなかった。

一方、超伝導単一光子検出システム SSPD (Superconducting Single Photon Detector)[1]では、極低温冷凍機が主要な体積を占めているために、SSPD が高性能であるにも関わらず、半導体方式に比べてサイズが大きく消費電力も大きいため、それが製品化、普及、及び利用用途拡大の制限要因となっていると考えられている。

そこで、当社は「光・量子情報通信用超伝導単一光子検出システムの小型化技術に関する研究開発」の一環として、2K 台の温度領域を維持できる、超伝導単一光子検出システム用の小型 2KGM 冷凍機の研究開発を行った。

本講演では、シリンダーの短縮化を中心に小型化について報告する。

2. シリンダーの短縮化

本研究では、膨張機の長さを現行機の 2/3 以下に小型化するための要素技術開発を行った。具体的には、4KGM 冷凍機における高効率化要素技術とシミュレーション手法[2]を活用し、新連結機構の開発及び熱交換器、蓄冷材配合比の最適化を行い、シリンダーの短縮化を図った。

膨張機の短縮化結果は Table 1 に示す。Table 1 に示したように、1 段高温側シール構造とストロークの最適設計を行うことにより、シリンダーを 9 mm 程度短くすることができた。1 段蓄冷器の短縮化により、シリンダーを 28 mm 程度短くすることができた。1 段熱交換器の短縮化によって、シリンダーを 5 mm 程度短くすることができた。また、新連結機構の開発を行った結果、シリンダーを 21 mm 短縮化することが可能となった。次に、2 段蓄冷器の小型化については、蓄冷器温度プロファイルの改善及び蓄冷材の材質と充填配合比の最適化を行い、2 段冷凍性能の向上を狙い、シリンダーの小型化を狙った。結果、シリンダーを 10 mm 短縮化することが可能となった。熱交換器長さの最適化及び流路構造の最適設計により、2 段熱交換部を 12 mm 程度短くすることができた。

3. 小型 2KGM 膨張機の実測結果

本研究で開発した小型 2KGM 膨張機の実測結果は Table 2 に示す。Table 2 に示したように、1 段冷凍能力は目標の 1 W @ 60 K に対し、1 W @ 41.1 K が得られた。2 段冷凍能力は目標の 20 mW @ 2.3 K に対し、20 mW @ 2.20 K が得られた。また、2 段ステージの温度変動幅は目標 ± 20 mK 以下に対し、ほぼ ± 20 mK に抑えることができた。

従来の 0.1W4KGM 冷凍機のシリンダーと短縮化したシリンダーの写真を Fig. 1 に示す。以上に記した開発の結果、世界最小の 4KGM 冷凍機のシリンダーをさらに 85mm 短尺化することができた。

4. まとめ

本研究ではシリンダーの短縮化を図った結果、膨張機全長は現行機(RDK-101(住重))の 2/3 以下(33.3%短縮)という目標に対して、19%の短縮化(現行機比)を実現したが、

今後、更なる小型化開発のために、駆動部の小型化も必要であると考えている。

謝辞

本研究成果は、独立行政法人情報通信研究機構(NICT)の委託研究(光・量子情報通信用超伝導単一光子検出システムの小型化技術に関する研究開発)により得られたものです。

参考文献

1. S. Miki, T. Yamashita, M. Fujiwara, M. Sasaki and Z. Wang, Optics Letters **35** (13) (2010) 2133-2135
2. M.Y. Xu and T. Morie, Cryocoolers **17** (2012) 253-259

Table 1. Length reduction of major components of the cylinder

	Length Reduction
1 st Warm-end	5 mm
Stroke	4 mm
1 st Regenerator	28 mm
1 st Heat Exchanger	5 mm
Connecting Section	21 mm
2 nd Regenerator	10 mm
2 nd Heat Exchanger	12 mm
Total	85 mm

Table 2. Measured results for a compact 2K GM cryocooler

	Object	Measured Results
1 st Temperature with 1 W	60 K	41.1 K
2 nd Temperature with 20 mW	2.3 K	2.20 K
Length Reduction of Expander Comparing to the Existing 0.1W4K GM Cryocooler	33.3%	19% (Cylinder Only)
Temperature Oscillation Displacement	< ± 20 mK	± 20 mK



Fig.1 Schematics of a newly developed cylinder (right) and a conventional cylinder (left).

小型 2K GM 冷凍機の実験性能検証 Experimental investigation of compact 2K GM cryocoolers

包 乾, 土屋 彰広, 許 名堯, 李 瑞(住重)
BAO Qian, TSUCHIYA Akihiro, XU Mingyao, LI Rui(SHI)
E-mail: qin_bao@shi.co.jp

1. はじめに

超伝導単一光子検出システム SSPD(Superconducting Single Photon Detector)[1]をはじめとする超伝導エレクトロニクスのシステムにおいて、超伝導デバイスを超伝導転移温度以下に冷やすだけでなく、信頼性の高いコンパクトな極低温冷凍機も求められている。しかし、市場には小型でかつ 4K 以下まで冷却できる冷凍機は投入されていない。そこで当社は「光・量子情報通信用超伝導単一光子検出システムの小型化技術に関する研究開発」の一環として、従来型の 4K GM(Gifford-McMahon)冷凍機をベースにした新たな小型 2K GM 冷凍機の開発を目指している。

本講演では、冷凍性能を中心に小型 2KGM 冷凍機の試験結果について報告する。

2. 冷凍性能試験の詳細

本システムの圧縮機は、当社製 CNA-11B 空冷式圧縮機ユニットを採用した。50 Hz で安定運転時の消費電力は 1.2 kW、吐出圧力は 2.2~2.3 MPa(環境温度や、運転状況に応じて変化する)。膨張機シリンダー部分は 10^{-4} Pa~ 10^{-5} Pa の真空環境に保たれ、Fig.1 で示すように 2 種類の温度センサーで各部分の温度のモニタリングを行った。1 段ステージの到達温度は 30 K 以上であると想定されるため、PtCo 抵抗センサーを採用し、2 段温度のモニタリングは 2 K 付近で測定信頼性が優れている CERNOX センサーを採用した。

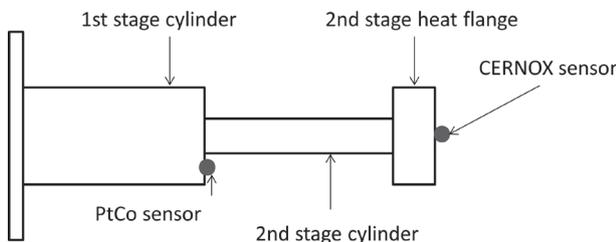


Fig.1 Temperature sensor arrangement

3. 冷凍性能試験の結果

現行機(0.1 W 4 K GM 冷凍機、RDK-101 当社製) と比べ、シリンダー長さを 2/3 以下に短縮したと同時に、冷凍能力を確保するためのいくつかの要素技術開発を行った。例えば、シリンダー肉厚最適化、2 段蓄冷材の最適化、及び新連結機構の設計などが挙げられる。

冷凍性能を評価するため、1 段ステージに 0~4 W、2 段ステージに 0~0.1 W の熱負荷を与え、安定到達温度を測定した。その結果を Fig.2 に示す。完全無負荷状態で 2 段ステージの到達温度は 2.2 K 以下となり、1 段と 2 段に 4 W/40 mW を与える場合も 2.6 K 以下の温度が得られた。

Fig.3 に典型的な 2 段ステージ温度変動を示す。温度変動は ± 21 mK 以内に抑制されている。

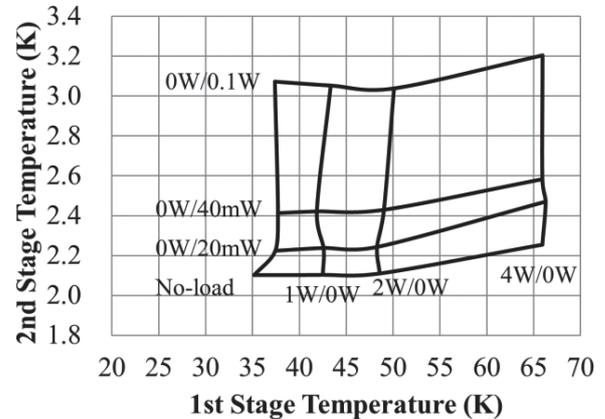


Fig.2 Temperature load-map

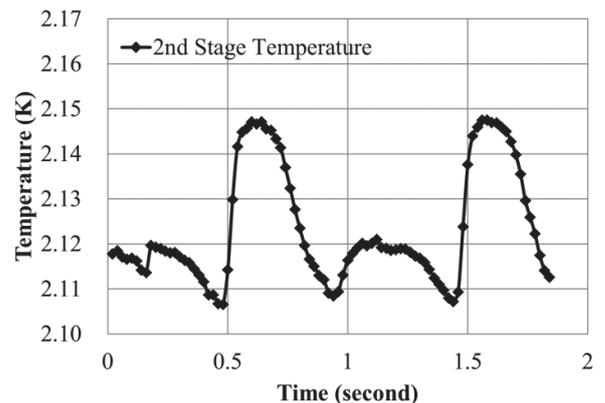


Fig.3 Temperature oscillation on 2nd stage

4. まとめ

新たに開発された小型 2K GM 冷凍機の性能を実験で検証した。性能測定を行った結果、目標の冷凍能力 1 段 1 W @ 60 K、2 段 20 mW @ 2.3 K を上回る性能を達成した。

今後、ロードマップの熱負荷特性に基づく、更なる小型化の開発を継続的に行う。

5. 謝辞

本研究成果は、独立行政法人情報通信研究機構(NICT)の委託研究(光・量子情報通信用超伝導単一光子検出システムの小型化技術に関する研究開発)により得られたものです。

参考文献

- National Institute of Information and Communications Technology: KARC FRONT, Vol. 24 (2012) p.11

低温下における捻じり振子測定法を用いたパラジウム中水素の量子現象の探査

Study of quantum phenomena PdH_x system by torsional oscillator technique

北尾 啓祐, 榎本 剣(新潟大自); 原田 修治(新潟大工); 久保田 実(芝浦工大)

KITAO Keisuke, ENOMOTO Ken; HARADA Shuji (Niigata univ.); KUBOTA Minoru (Shibaura Institute of Technology)

E-mail: f13b013g@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1.はじめに

水素は金属中で高い拡散係数を示し、それは水素原子単体の量子効果に依るものだとされている。パラジウム(Pd)は、水素原子(H)を格子間に吸蔵し、Hの密度は固体水素分子の密度よりも高密度となる。Pd中のHの電子状態は電気的に中性に近い状態で存在することから、量子統計の観点からボーズ粒子と考えられる。しかもPdH_x系ではこの原子状Hが占めるOサイトに空孔が出来、大きな飛び移り確率が考えられる。従って、低温下において高密度状態の水素原子には巨視的な量子現象が期待できる。我々のグループではPdH系の全系にわたる知見を得るために高精度比熱測定を行い、50K異常に相当すると考えられるシャープな比熱ピークを観測した。水素化に伴う余剰比熱のエントロピーはこの現象においてHの配置に関わる規則不規則転移とは異なる自由度の存在を示唆した[1]。これらの解明のために水素の運動状態の情報を得ることができる高感度捻じり振子測定法(Torsional Oscillator以下TO)による研究を東京大学物性研究所久保田研究室との共同で行ってきた。[1, 2, 4]

Heの超流動実験に用いられているTOのQ値は極めて高く、試料の微量な慣性モーメントの変化を共振周波数の変化から観測できる。このことから、TO測定法は試料の有効質量の変化を観測できる手法である。Fig.1に土沼によるPdH_x試料の慣性モーメントの結果を示す[2]。プロット○は試料の共振周波数から算出した慣性モーメントの変化である。プロット△は格子の熱膨張に伴う慣性モーメントの変化である。50K近傍広い範囲において、PdH_x試料の慣性モーメントが減少していることが窺える。この先行実験における慣性モーメントの減少はPd中のHの巨視的な量子協力現象であると示唆され、この現象を詳しく調べるために更なる実験が求められる。手法としては、量子統計性の異なる重水素(D)を吸蔵させたPdD_xについてもPdH_xと同様の測定を行い、Pd中のDの振る舞いを調べることが必要である。今回はこのPdD系試料の測定を目標として測定系の準備を行ってきた。

2.新型 TO 装置の製作

新潟大学でTO装置による研究を行うために、東京大学物性研究所の久保田研究室のTO装置を模範として、改良を加えたTO装置を作製した。一般的にTOセルは剛性率が高いBeCu合金を用いて製作されることが多い。我々は、加工時も安全であるアルミ合金A5056を採用し、加工後には剛性率を上昇させるために熱処理を加えた。A5056はAl-Mg系合金の一つであり、低温下においては一部のジュラルミン系合金を上回るQ値を示すことが報告されている[3]。A5056を採用して作製したTOセルのQ値の温度依存性を測定したところ、60K以下の温度領域において先行実験で用いられたBeCu製のTOセルの値を最大2.5倍上回る結果を示した[Fig.2]。今回は新しく製作したアルミ合金製TOセルの構築と評価を中心に発表する。

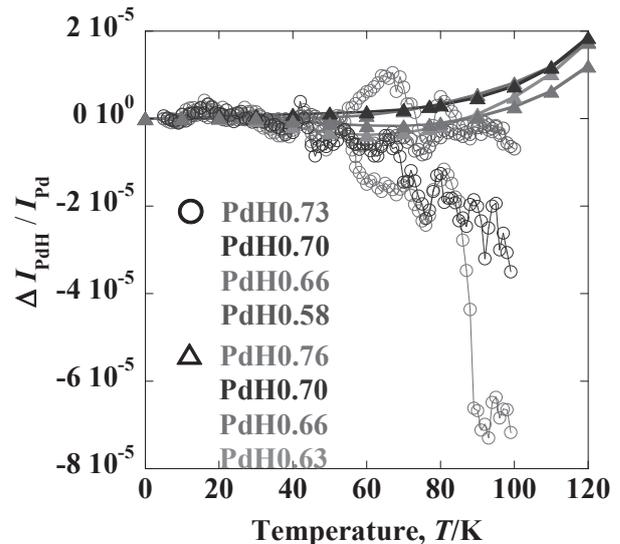
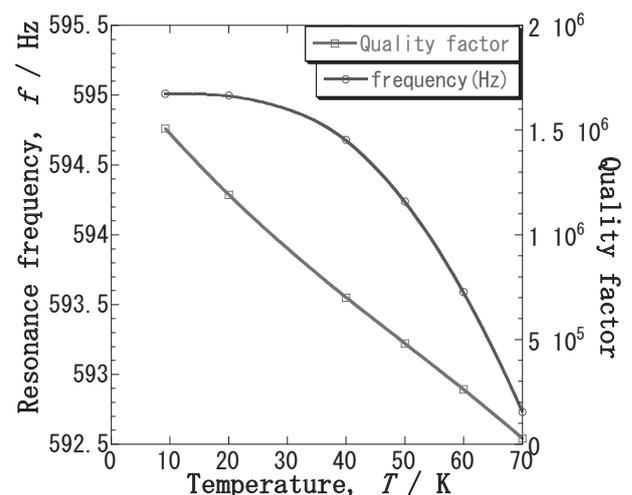
Fig.1 Temperature dependence of the inertia moment of PdH_x systems[4].

Fig.2 Quality factor and resonance frequency of the present TO cell made of A5056.

参考文献

1. H.Araki, M.Nakamura, S.Harada, M.Kubota J. Low Temp.Phys Vol. 134(2004)1145-1151.
2. S.Harada, et. al. J Low Temp Phys Vol.162 (2011)724-732.
3. T.Suzuki, et. al. Physics Letters Vol.67A (1978)2-4.
4. T.Donuma : Mr. Thesis, Graduate School of Sci. & Tech., Niigata Univ., 2010.

液体水素の海上輸送を実現するための基盤技術の開発 — MgB₂ 液面センサーを中心として —

Research on basic technology to realize cryogenic marine transportation of liquid hydrogen
— Main focus on superconducting MgB₂ liquid level sensor —

安井 亮太, 前川 一真, 井上 雄貴, 武田 実(神戸大学); 松野 優, 藤川 静一(岩谷産業); 黒田 恒生, 熊倉 浩明(NIMS)
YASUI Ryota, MAEKAWA Kazuma, INOUE Yuki, TAKEDA Minoru (Kobe Univ.);
MATSUNO Yu, FUJIKAWA Shizuichi (Iwatani Corp.); KURODA Tsuneo, KUMAKURA Hiroaki (NIMS)
E-mail: takeda@maritime.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

地球温暖化や深刻なエネルギー問題に直面する中で、再生可能エネルギーが注目されており、それらの二次エネルギーとして水素に変換する方法が注目されている。水素を大量に貯蔵・輸送する場合、気体水素の約 800 倍の密度となる液体水素（沸点 20 K）にすることが望ましい。この液体水素を貯蔵・輸送するには、液量を正確に管理するための高精度の液面計が必要となる。そこで、本研究室では液体水素用液面計の開発を目標として、電気抵抗式の外部加熱型超伝導 MgB₂（二ホウ化マグネシウム）液面センサーの研究[1]を行ってきた。超伝導液面センサーの出力信号は微弱なため、特殊な高精度測定器が必要となる。これを使用せず、汎用性の高い測定器を用いるには、測定電流を増加させることが望ましい。しかし、測定電流を変化させることにより外部加熱型 MgB₂ 液面センサーの静的液面検知特性が変わるかどうか明らかにされていない。そこで、外部加熱型 MgB₂ 液面センサーの静的液面検知特性の測定電流依存性を実験的に調べることを本研究の第一の目的とする。

一方、液体水素タンク内部の温度分布を知ることは、液体水素を移送する際の蒸発量を減らす観点から重要である。そこで、液面計として用いている MgB₂ 液面センサーの部分抵抗を測定することで、注目した部分の温度を測定できると考えて、実際に温度計測が可能であるかどうかを実験的に調べることを本研究の第二の目的とする。さらに、今後液体水素を海上輸送する際の基礎データ取得のために、液体水素の液面・液体水素タンク内部の温度分布・液体水素タンクにかかる加速度・液体水素タンク内部の圧力計測を同時に行える測定システムを構築することを本研究の第三の目的とする。

2. 測定システムと測定方法

Fig.1 に本研究の基本的な測定システムの概略図を示す。静的液面検知特性の測定では、クライオスタットについている窓からクライオスタット内部のスケールを用いて液面位置（0 mm～140 mm）を直接読み取り、4 端子法に基づき、MgB₂ 液面センサーの測定電流を 10 mA から 100 mA まで 10 mA ごとに変化させて、その時の出力電圧をナノボルトメーターで測定した。また、熱起電力の影響をなくすために、測定電流を反転させて平均を取った。

次に、温度分布計測の測定では、測定電流 100 mA を MgB₂ 線材に印加し、クライオスタット内部のプローブに取り付けられた熱電対温度計と MgB₂ 線材の出力電圧（熱電対温度計の上下約 5 mm の所にはんだ付けにて接続した、電圧測定用のタップ間の出力電圧）をデータロガーにて測定した。測定では、クライオスタット内部の温度を変化させた。なお、クライオスタット内部を温度変化させるために、液体水素、液体ヘリウムおよび液体窒素を用いた。Fig.2 にクライオスタット外部の測定システムを示す。同時計測では、液体水素をクライオスタット内部に入れた後、測定電流 100 mA を MgB₂ 液面センサーに

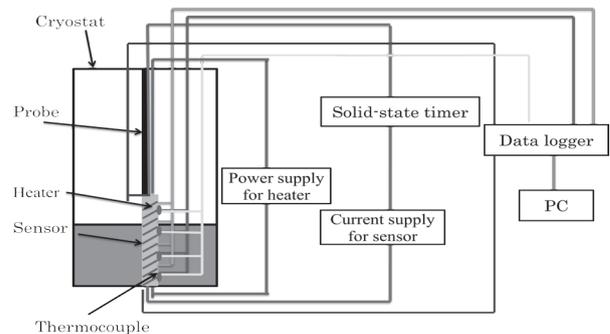


Fig.1 Schematic diagram of measurement system inside of the cryostat.

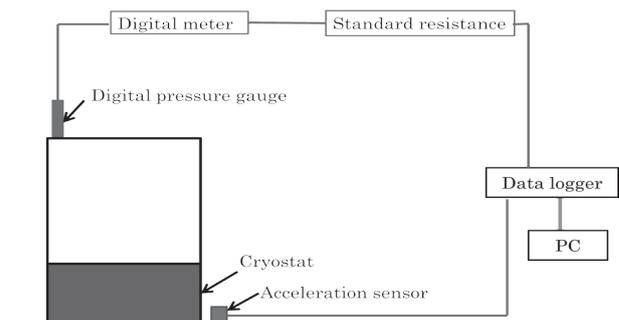


Fig.2 Schematic diagram of measurement system outside of the cryostat.

印加し、同センサーの外部ヒーター入力値を 3 W に設定した。この時の MgB₂ 液面センサーの出力電圧と温度分布計測時に用いたタップ間の出力電圧をデータロガーで同時に計測した。また、加速度計および圧力計の出力電圧もデータロガーにて同時に計測した。すべての計測は、停泊中の練習船深江丸の船上で行った。

3. 実験結果

MgB₂ 液面センサーは、近似直線に着目すると測定電流に依存せず、一方、出力電圧が 0 mV になる値を液面長さ 200 mm で割った有効液面検知長さの割合に着目すると測定電流に依存していた。また、MgB₂ 線材を用いた温度分布計測は 77 K～200 K において温度誤差約 10 K で測定可能であることが分かった。さらに、同時計測については、加速度、圧力の計測に加えて、必要な時に液面計測を行い、それ以外の時では温度分布計測を行うシステムが構築できたとと言える。

謝辞

本研究の一部に対して、科研費基盤研究A(24246143)の援助を受けました。ここに謝意を表します。

参考文献

1. K. Maekawa, et al.: Proceedings of ICEC24-ICMC2012 (2013) pp. 59-62.

ネオジム磁石を内蔵した回転ドラム型磁気分離装置による 磁化活性汚泥の連続分離

Continuous Separation of Magnetic Activated Sludge by Rotation Drum Type Magnetic Separator Using Neodymium Magnet

酒井 康平, 酒井 保藏 (宇都宮大); 中岡 潤一, 弓場 誠 (NEOMAX エンジニアリング(株))
SAKAI Kohei, SAKAI Yasuzo (Utsunomiya Univ.); NAKAOKA Junichi, YUNBA Makoto (NEOMAX Engineering)
E-mail: sakai@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. はじめに

磁化活性汚泥(MAS)法とは標準的な活性汚泥にマグネタイトを添加することで磁気シーディングし、微生物と水を磁気力によって分離する新しい生物学的な水処理技術である。現在パイロットプラント(処理量 12~24 m³/d)が運転されているが、十分な分離能を持つ磁気分離装置が開発されていない。本研究ではネオジム磁石を内蔵した回転ドラム型磁気分離装置のMAS法への適応と評価を行った。10 L/minにおいて97%の除去率(127 mg-SS/L)で、河川への放流基準を達成できた。MAS法は汚泥の増殖を抑制するために10,000~20,000 mg-SS/Lの高濃度で運転されることが多いが、今までこのような高濃度汚泥を十分に磁気分離する装置がパイロットプラントスケールでは開発されていない。そのため、現在のパイロットプラントでは最終沈殿槽を組み込んだ多段分離プロセスとなっている。ドラム型磁気分離装置で連続的な処理を実現するには、汚泥の付着面ではできるだけ強磁場で、脱着面では剥離させやすいようにゼロ磁場が理想的である。市販のネオジム磁石を用いたドラム型高磁力クーラントセパレータがこのような磁気設計をされていることから、パイロットプラントにおけるMAS分離装置に応用できると考えた。そこで磁石ドラムの回転速度、処理流量及び流路形状の磁気分離性能への影響について検討することとした。

2. 実験方法

MAS法による下水処理パイロットプラント(曝気槽 8 m³)にドラム型高磁力クーラントセパレータ(NEOMAX エンジニアリング製, NCS-12)をベースとした装置を設置して実験をおこなった(Fig. 1)。回転ドラムは直径 16.5 cm, 幅 36 cm で表面磁場は最大 0.5 T である。流入した MAS は磁石ドラム下の隙間を通過するときドラムに引き付けられ磁気分離される。ドラムに付着した MAS はドラムの回転とともに水から引き上げられ、スクレーパーで掻き落とされて曝気槽に戻される。ドラムの中でネオジム磁石は固定されておりドラムのみが回転する構造となっている。そのためドラム下部では最大磁束密度 0.5 T, スク

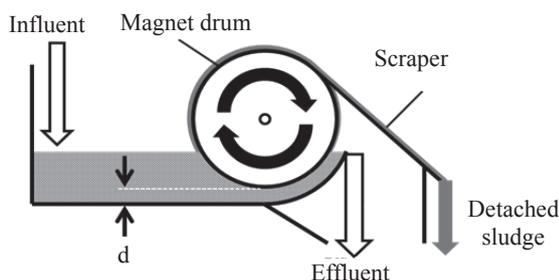


Fig. 1 Magnetic Separator

レーパ位置では最大磁束密度 2 mT である。磁石ドラムの回転数及び流入流量(流量), 流路形状として流路高 d を変化させ、流出水の濁度及び SS 濃度を測定した。

3. 結果と考察

ドラム型磁気分離装置における最適な分離条件として流量、ドラム回転数、流路形状を検討した結果、ドラム回転数は 4.0 rpm 以上、流路高 d は 7.0~9.0 mm が最適であり、流量は小さいほど磁気分離に有利であることが分かった。流量は処理水と磁石ドラムとの接触時間すなわち磁気分離時間を示し、流量が小さいほど接触時間が大きくなるため、分離に有利と考えられる。ドラム回転数はスクレーパーによって更新されるドラムの吸着面積すなわち吸着面供給速度を示す。高濃度の MAS 分離では付着 MAS 体積が流出水の体積に近づいていくため、吸着面の更新頻度は重要となる。回転数が大きいほど吸着面供給速度も大きくなるため、分離に有利と考えられる。一方で、ドラム回転数が過大になると、ドラム表面の液のせん断力や、付着 MAS が多量の水分を含み、体積磁化率が小さいことなどにより、分離能に悪影響を生じさせると考えられる。 d はドラム表面に SS を捕捉するための吸引距離を示し、 d が小さいほど吸引距離が小さくて済み、また磁極の近くで分離を行うことができるため、分離に有利だと考えられる。一方で、 d に比例して流路断面積が小さくなり、線速度が大きくなるため、十分な接触時間が得られなくなる。Fig. 2 に最適条件下における流出水中の SS 濃度の測定結果を示した。曝気槽の SS は約 4000 mg/L であることから、流出水中の SS 濃度 127 mg/L は 97% の分離率であり、流量は 10 L/min であった。

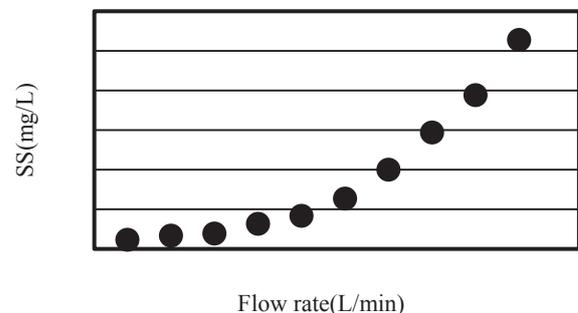


Fig. 2 Result of SS in Effluent (4.0 rpm, $d = 7.0$ mm)

4. おわりに

本研究で用いたネオジム磁石を内蔵した回転ドラム型磁気分離装置の最適な運転条件は、ドラム回転数は 4.0 rpm 以上、流路高は 7.0~9.0 mm であり、流量 10 L/min において SS 除去率 97% を達成した。

超電導磁石を用いた火力発電所給水中の酸化鉄スケール除去に関する研究

Removal of iron oxide scale using superconducting magnet high gradient magnetic separator from feed-water in thermal plant

水野 信洋, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏 (大阪大学); 松浦 英樹, 前田 龍己, 重本 直也 (四国総合研究所); 岡田 秀彦, 廣田 憲之 (NIMS)

MIZUNO Nobumi, MISHIMA Humihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka university); MATSUURA Hideki, MAEDA Tatsumi, SHIGEMOTO Naoya (Shikoku research institute); OKADA Hidehiko, HIROTA Noriyuki (NIMS)

E-mail: mizuno@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

2011年以降、原子力発電所の停止により、火力発電所の稼働率が増加し、CO₂排出量が増加したため、排出量の削減が求められている。そのためには、発電量当たりのCO₂排出量を削減する必要があり、削減対策として導入までに要する費用や期間などから、既設発電所の高効率化を行うことが望まれる。特に、火力発電所の熱交換効率の改善による発電効率の向上が求められる。本研究では、配管などで析出する酸化鉄スケール(水垢)が熱交換効率を低下させているため、これを除去することを目的とする。

火力発電所の給水系では、配管の腐食を防ぐために、アンモニアとヒドラジンの添加により配管内壁にマグネタイト被膜を形成するAVT(全揮発性処理)を採用している。AVTを採用している火力発電所において、復水器内では、脱気によるpHの低下により内壁の腐食が起こっている。溶出した鉄系成分は、約40℃の復水器周辺では、鉄イオンまたは微小な常磁性粒子となるが、200℃以上のボイラー入口付近では主成分が強磁性のマグネタイトの粒子となるため、磁気分離を用いることで効率的なスケール除去を行うことができる。

本研究では、高温高压条件となるボイラー入口に、超電導磁石を用いた高勾配磁気分離装置を設置することを想定し、永久磁石を用いて200℃、16気圧における高勾配磁気分離を行い、高温高压下における磁気分離の可能性について検討した。

2. 実験方法

高温高压条件下における磁気分離率によりスケール除去の可能性を実証するために、常温常圧状態における磁気分離と高温高压状態における磁気分離の分離率の比較を行った。実験方法の模式図をFig.1に示す。

分離対象として[I]マグネタイト懸濁液(1 g/l)、[II]ヘマタイト懸濁液(1 g/l)、[III]マグネタイト 80 wt.%, ヘマタイト 20 wt.%から成る模擬スケール濃度を100 mg/lに調製した懸濁液の合計3種類を用いた。

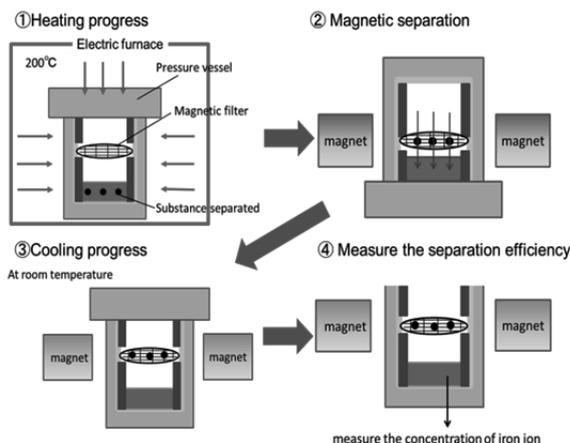


Fig.1 Schematic view of the experiment method.

圧力容器(内径34 mm、高さ83 mm)に酸化鉄粒子の懸濁液を30 ml入れ、磁気フィルター(SUS430製、20 mesh、線径0.4 mm、直径29.2 mm)を設置し、容器全体を200℃で6時間加熱した(①)。加熱後、リング状の永久磁石(内径80 mm、外径100 mm、高さ10 mm、中心磁場0.1 T)を容器の外側に設置し、装置を10回上下反転させることで磁気分離を行った(②)。磁気分離後、室温にて冷却し(③)、懸濁液中に残存している鉄濃度は、誘導結合プラズマ原子発光分光分析装置(ICP-AES)を用いて計測し、分離前と分離後の鉄濃度から分離率を算出した(④)。

3. 実験結果と考察

それぞれの磁気分離による各粒子の分離率をFig.2に示す。マグネタイト、ヘマタイト、模擬スケールのいずれについても、高温と室温の分離率の間に有意な差は見られず、常温常圧条件と同じ分離率で高温高压条件でも高勾配磁気分離を行うことができた。また、模擬スケールの分離率は90%以上の高い分離率を示した。今回の実験の結果から、高温高压条件下でのスケールの磁気分離は可能であることが示された。模擬スケールが分離率の低いヘマタイトを20 wt.%含むにも関わらず、90%以上の分離率を示した理由として、マグネタイト粒子とヘマタイト粒子が凝集することで、マグネタイトと共にヘマタイトも分離されたためと考えられる。

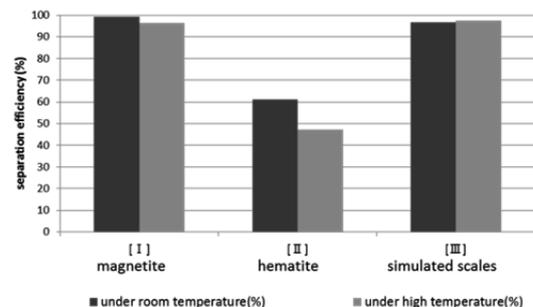


Fig.2 Result of magnetic separation efficiency.

4. まとめ

ボイラー入口に超電導磁石を用いた高勾配磁気分離装置を設置することを想定し、永久磁石による200℃、16気圧における高勾配磁気分離を行い、高温高压条件における磁気分離が可能であることが示された。今後は、高温高压条件下での超電導磁石を用いた高勾配磁気分離法によるスケール除去システムの検討を行っていく予定である。

5. 謝辞

本研究の一部は日本科学技術振興機構(JST)の先進的低炭素化技術推進開発(ALCA)「磁気分離法による発電所ボイラー給水中の酸化鉄除去」の助成を受けて、実施したものである。

磁気分離法を用いた地熱水中からのシリカ除去システムの検討

Study on removing silica from geothermal water by high gradient magnetic separation

桑原 裕紀, 橋口 幸司, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏 (大阪大学大学院)

HIROKI Kuwahara, HASHIGUCHI Kouji, MISHIMA Humihito,
AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Graduate school of engineering, Osaka university);
E-mail: kuwahara@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

2011年に起きた原子力発電所事故をきっかけに、日本では再生可能エネルギーを導入する動きが活発化している。なかでも既存の温泉を利用した発電である地熱バイナリー発電が注目されている。しかし地熱バイナリー発電において、温泉成分の堆積物であるスケールが熱交換器に付着し変換効率を低下させるため、発電の経済性を向上させるためにスケールの形成を未然に防ぐことが課題となっている。現在シリカスケール対策としては、薬剤によってpHを調整することでスケールを抑制する手法がとられているが、熱交換器を劣化させ、耐用年数を低下させることが指摘されている。

そこで本研究では、熱交換器通過前の熱水に対して、無機凝結剤を添加してスケールの原因となるケイ酸を共沈させ、磁気分離法によって迅速に取り除く装置を検討した。この装置によって、より少ない装置負荷で熱交換器等へのスケールの付着を防止することが可能になり、地熱バイナリー発電の経済性を向上させることができる。

2. 模擬地熱水を用いた実験

2.1. 実験方法

シリカ濃度が250 ppmとなるように、0.3 M Na_2CO_3 水溶液を用いてケイ素標準液 (Si 1000 ppm, ナカライテスク) を調製した。調製した溶液の水温を90℃に保ちながら、9 N H_2SO_4 水溶液によってpH 8に調整し、これを模擬地熱水とした。そして、調製した模擬地熱水に無機凝結剤であるポリ硫酸第二鉄 (poly-ferric sulfate:PFS) を0.5, 1, 1.5, 3, 4, 5 mL/L 添加してフロックを形成させ、ケイ酸を共沈させた。また、この溶液はシリンジフィルタによりろ過し、得られたろ液と凝結剤添加前の地熱水中のSiの濃度をICP-AESによって測定し、各量添加時のケイ酸除去率を算出した。

2.2. 結果と考察

Fig.1よりPFSの添加量の増加とともにケイ酸共沈率も増加し、5 mL/L 添加時に90%を超えた。また、1.5 mL/L 前後加えた時に、シリカ濃度が熱交換器通過後の温度における溶解度である150 ppm以下となり、スケールの析出を防止することができると思われる。

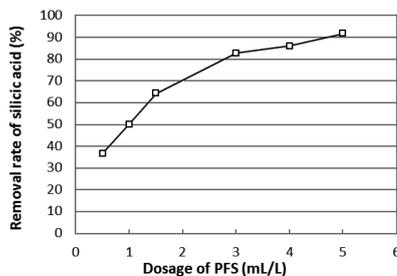


Fig.1 removal rate of silica acid after adding PFS

3. ラボスケール装置による現地実験

3.1. 実験方法

前章で得た結果をもとに、Fig.2に示す一連のシステムを設計し、実際の地熱水を用いて実験を行った。まず、地熱水5L

に対してPFSをそれぞれ1.5, 5.0 mL/L 添加、攪拌してフロックを形成させた。次に、フロックに強磁性を付与させるために、マグネタイト5.0 g、高分子凝集剤10 mL/Lを添加、攪拌して強磁性フロックを形成させた。そして、強磁性フロック形成後の地熱水を開放勾配磁気分離 (OGMS)によって処理を行い、残った微細なフロックを高勾配磁気分離 (HGMS)によって回収した。また、ケイ酸除去率を算出するためにシリカ計 (デジタルテスター高濃度シリカ HI770, HANNA Instruments)により分離前後のSiの濃度を計測した。

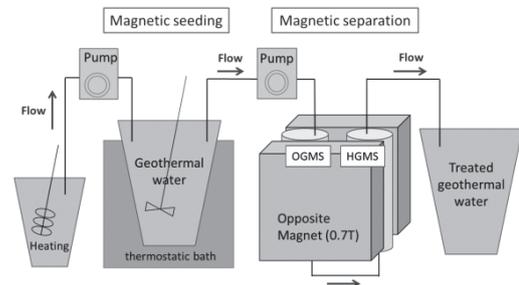


Fig.2 silica removal system by magnetic separation

3.2. 結果と考察

Fig.3に示すように、もともとシリカ濃度が209 ppmであった地熱水を11 ppmまで下げることに成功した。また、1.5 mL/Lを加えた場合でも、シリカ濃度は84 ppmとなり、スケールとして析出しない濃度まで下げることに成功した。

さらに実用化の観点から、PFS由来の鉄イオンの残留濃度をICP-AESにより測定した。その結果、PFSを10 mL/L 添加した際の残留鉄濃度は2.8 ppmであり、排水基準である10 ppmを満たすことを確認した。

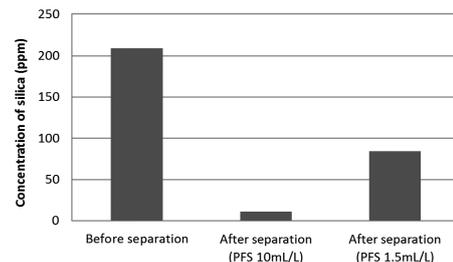


Fig.3 concentration of silica acid before and after process

4. 結論

本研究では、スケールの原因物質であるケイ酸を磁気力を利用して除去を試み、90%以上のケイ酸を除去することに成功した。今後は実用化に向けて、コスト削減のための薬剤添加条件の最適化、超電導磁石を用いた処理速度向上のための検討を行う予定である。

5. 謝辞

本研究の一部は、平成25年度NEDO「地熱発電技術研究開発事業」における「低温域の地熱資源有効活用のためのスケール除去技術の開発」の一環として実施したものである。

放射能汚染された汚泥の除染への磁気分離応用の可能性

Application of Magnetic Separation to Decontamination of Radioactive Sludge

酒井保藏, 藤原豊, 高橋克哉 (宇都宮大); 西嶋茂宏 (阪大)

SAKAI Yasuzo, FUJIWARA Yutaka, TAKAHASHI Katsuya (Utsunomiya Univ.); NISHIJIMA Sigehiro (Osaka Univ.)

E-mail: sakai@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. はじめに

福島原発事故により、広範囲に放射性セシウムが拡散し、放射能汚染が様々なところで問題となっている。下水処理場でも水処理によって発生する汚泥が放射能汚染し、処理や移動ができず場内に多量に蓄積している問題がある。また、今でも、放射能レベルがクリアランスレベルと言われる 100 Bq/kg-脱水汚泥 (条件によっては 200 Bq/kg)を越える施設もある。これらの汚泥の除染技術は事故直後から検討されているが、可溶化処理など薬剤やエネルギーを要し、二次的な廃水処理が新たに発生するなど課題が多く、実用的な方法は開発されていない。汚泥の放射能汚染汚泥発生の機構は、放射性セシウムを吸着したバーミュキュライトなどの粘土物質が、雨水と共に下水に混入し、下水処理場の活性汚泥捕捉され、沈降分離、濃縮、脱水を経て汚染汚泥となっているとされている。すなわち、活性汚泥から放射能汚染された粘土粒子を分離することができれば除染できると考えられる。そこで、我々は、活性汚泥から粘土粒子を分離する方法として磁気分離の適用を検討した。当初、汚泥を磁気シーディングし、高速で磁気分離することで汚泥中に捕捉されたカオリン粒子を脱離できることを明らかにし、除染への応用を検討したが、セシウムを強く吸着していると言われるバーミュキュライトは磁石に弱く牽引される性質があり、カオリンのように磁気分離で汚泥から効率よく脱離できなかった。そこで、直接、汚泥を磁気分離することでバーミュキュライトを回収できないか試みたところ、磁石に付着する汚泥成分の放射能レベルが上昇することがわかった。本研究は、磁気分離による放射能汚染汚泥の簡便な除染法の可能性を検証するため、模擬汚染汚泥を調整して市販のマグネットバーによる除染を実験的に試みた。

2. 実験

磁気分離には長さの異なる数種類のマグネットバー(長さ 15~40 cm, 直径 2.5 cm, 最大磁束密度 1.0 T, サンギョウサブライ製)を用いた。マグネットバーはネオジム磁石をヨークとなる強磁性円板を挟んで同じ磁極が向き合うように重ね、非磁性のステンレス管に挿入し両端を封じたものである。円板が挿入されている位置にリング状に磁極が発生する。磁極間隔は 2 cm である。

模擬汚染汚泥は、大学周辺の空間放射線量の比較的高い場所から土壌を採取し、水に分散させ、懸濁粒子を活性汚泥に加えて調整した。活性汚泥に捕捉されない大きな土壌粒子は除去し、沈降分離では簡単に除染できないようにした。

磁気分離は模擬汚染汚泥 1.0 l を容器にとり、マグネットバーを浸漬し、穏やかに攪拌したあと、ゆっくりと引き上げ、マグネットバーの磁極にわずかに付着している懸濁粒子(汚泥)を洗い流して集める操作を 10 回行ない、これを 1 セットとして、10

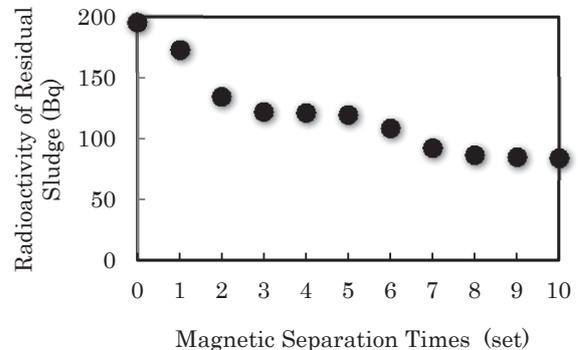


Fig. 1 Decrease of Residual Sludge Radioactivity by Magnetic Separation

セット繰り返した。マグネットバーは垂直に浸漬して引き上げる場合は約 1~3 分、水平に浸漬して引き上げる場合は約 1 分かけて引き上げた。マグネットバー表面の磁気勾配を大きくするために強磁性ステンレスの細線や約 2 mm のベアリング球を付着させ、同様の磁気分離操作も試した。マグネットバーに付着した汚泥および付着しなかった汚泥(残留汚泥)の放射能濃度を放射能食品モニター(RAD IQTM FS200, 千代田テクノル製)で測定した。汚泥量は汚泥をメスシリンダーで 30 分自然沈降させ、沈降体積として求めた。

3. 結果と考察

模擬汚染汚泥(初期汚泥体積 19.5 ml)から、40 cm のマグネットバーを垂直に引き上げる操作を繰り返した場合の、残留汚泥の放射能レベル減少の様子を Fig. 1 に示した。初期汚泥体積水中からゆっくり引き上げるとマグネットバーの磁極部分にわずかに汚泥が付着し、10 セット(100 回の磁気分離操作)分で 5.1 ml の汚泥を磁力で回収できた。1 セット(磁気分離操作 10 回)毎に残留汚泥の放射能レベルを測定して、10 セットの磁気分離操作によって約半分に放射能レベルが低下した。最終的に、残留汚泥は最初の体積の 79% となった。すなわち、197 Bq の放射性セシウムの 85 Bq を磁気分離された 21% の汚泥中に濃縮することができた。一方で、残留汚泥の放射能レベルは半分以下となり、薬剤やエネルギーを必要とせず磁気分離だけの簡単な操作でかなり除染できることが示された。

4. おわりに

本研究はまだ原理的な段階であるが、二次的な廃水などの環境汚染副産物を発生せずに、簡単な磁気分離操作で汚染汚泥の除染を実現できる可能性を示すことができた。強い磁気力を発生させられる超電導 HGMS の利用も期待できる。

本研究は科学研究費挑戦的萌芽研究 26630479 の支援を受けた。