

超臨界流体の熱・流体・反応数値解析技術の開発

(株) 日立製作所 電力・電機開発研究所 天野 研

Abstract

A program for fluid and reaction analysis of supercritical fluid (SCF) is developed for the purpose of designing chemical reactors using SCF.

In this program, the flow solution scheme with the CIP method is incorporated, which can solve the flow stable in which the density extremely fluctuates by hydrothermal reaction.

The hydrothermal decomposition and oxidation of coffee residue in a SCF reactor are calculated as an example. The distributions of thermodynamic quantities such as temperature, density, enthalpy in the cylindrical reactor vessel are investigated in this study.

1. はじめに

廃棄物処理方法の一つとして、超臨界水による酸化処理が注目されている。超臨界状態の水中で酸化熱分解反応を進行させる超臨界水酸化処理は、処理後の主な生成物が水と二酸化炭素になること、処理前の物質に含まれる窒素、硫黄、金属類はそれぞれアンモニア（または気体窒素）、硫酸、金属塩の形で回収可能となる等により環境負荷への小さいという特長を持つ。

超臨界水を用いた化学反応の応用事例は多数あるが、装置設計を目的とした、熱流体力学的解析研究は殆どなされていない。しかし超臨界反応装置を大型化すると、炉内温度分布や塩析出状況などを把握するために、熱流動解析が必要となる。本研究ではこのような目的に応えることの出来る超臨界流体解析プログラムを開発した。

2. 解法アルゴリズム

図1に圧力25MPa下で温度を変化させた時の水の比熱の変化を示す。この図より300℃を境界とする超臨界域に於いて温度変化に対応して急激な密度変化が起きる。このため、超臨界流体の解析では、流れを非圧縮性として扱うことは出来ず、圧縮性流れに対応した枠組みが必要となる。臨界域に於ける圧縮性の流れを安定に解くために、圧縮性流と非圧縮性流を統一的に扱える解法スキームとして、密度と流速、成分の輸送にCIP法を適用した。基礎方程式として、密度、流速、成分の輸送方程式に加えて、熱伝導方程式と状態方程式を用いた。圧力、温度、エンタルピーなどの他の状態量は密度と成分比から状態方程式を用いて誘導した。

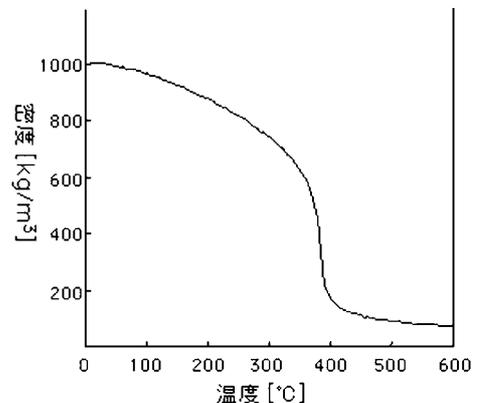


図1 25MPaにおける水の密度

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = -\rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad \dots \text{密度の輸送式}$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{v}) = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nabla \cdot (\mu_s \nabla \cdot \mathbf{v}) \quad \dots \text{流速の輸送式}$$

$$(\nabla \cdot \mathbf{v}) = -\frac{1}{\rho c^2} \frac{dp}{dt} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} \frac{1}{\rho^2 c^2 C_v} (Q - \nabla \cdot \mathbf{j}_Q) \quad \dots \text{状態方程式 (一般形)}$$

$$\frac{\partial Y_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla Y_\alpha = \nabla \cdot (D_\alpha \nabla Y_\alpha) + \frac{1}{\rho} \sum_r \nu_{m,\alpha} M_\alpha W_r \quad \dots \text{成分の輸送式}$$

ここで、 ρ : 密度、 \mathbf{v} : 流速、 p : 圧力、 T : 温度、 c : 音速、 Q : 発熱量、 \mathbf{j}_Q : 熱流速、 C_v : 定積比熱、 Y : 成分分率、 D : 拡散係数、 $\nu_{m,\alpha}$: 化学量論係数、 M : 分子量、 W : 反応速度

状態方程式の具体的な形に関しては、(1)水の国際状態式、(2)Van der Waals型PR状態式の2種類を組み込み、必要に応じて選択出来るようにした。

3. 計算結果

計算例として、筒型反応装置を用いたコーヒーかすの水熱分解を対象とし、容器内の温度、密度、エンタルピーの分布を求めた。この計算ではコーヒーかすが固体であり、溶媒の水に比べて体積が無視出来るを考慮し、状態方程式として水の国際状態式を用いた。コーヒーかすの分解と反応熱に関しては、温度をパラメータとする反応速度と単位反応あたりの発熱量から計算した。壁面での熱移動に関する条件は、断熱を仮定した。

計算結果を図2に示す。図2は円筒形反応管の断面の右半分を示しており、図の左端が反応管の中心線、右端が反応管外壁となる。Aから水を、Bからコーヒーかすが混入したスラリーを投入し、反応管の下部で接触させ反応させる。混合溶液はコーヒーかすの水熱分解と共に反応管中央部を上昇し、Cより排出される。この図より、水熱分解による自己発熱で分解反応が継続されている状態が把握できる。

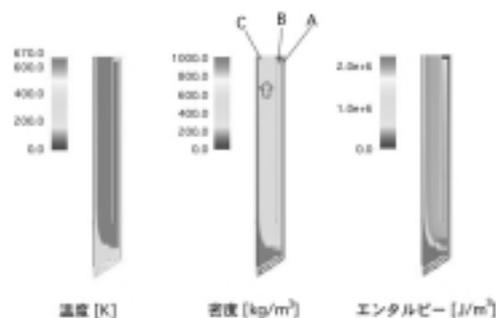


図2 円筒反応管を用いた超臨界水利用分解反応の計算結果

4. まとめ

超臨界水により廃棄物を酸化・熱分解する超臨界水酸化反応装置の設計に用いることを目的として、超臨界水の流体・反応解析プログラムを開発した。本プログラムでは温度変化に対応して密度が大きく変動する臨界域に於ける圧縮性の流れを安定に解くために、圧縮性流と非圧縮性流を統一的に扱える解法スキームを用い、波形の保存性が高い差分法であるCIP法を適用した。筒型反応装置内でのコーヒーかすの水熱分解を対象に、反応容器内の温度、密度、エンタルピー等の熱力学量の分布を計算し、反応管内部の状態を推定可能とした。