

亜臨界／超臨界水中の数値シミュレーション

Numerical simulation of combustion in sub-critical/super-critical water

○押領司一浩（名大工），長谷川達哉（名大エコトピア）

Kazuhiro OURYOUJI* and Tatsuya HASEGAWA**

*Dept. of Aerospace. Eng., Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

**EcoTopia Science Institute., Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

Wet combustion is paid to attention as a method of organic waste management. It is exothermic oxidation reaction in sub-critical or super-critical water. One of its advantages is that the collection of minerals and carbon dioxide is easy, because all materials are contained in water. Though many researchers have been studying chemical reaction mechanisms of wet combustion, they have not conducted research on fluid dynamics and heat transfer, which are needed to design devices. This paper shows numerical results of wet combustion in one dimensional reaction tube. It is found that the temperature increase is affected by the preheat temperature and the variation of heat capacity.

1. 結論

近年，湿式燃焼による有機廃棄物の処理が注目されている。湿式燃焼とは，有機物を高温高压の水に溶かし，それに酸化剤を加えて燃焼させることをいう。この燃焼方法の利点は，有機物中のミネラルや反応の際に生じる二酸化炭素などの生成物が水の中に溶けているため，それらの回収が容易にできることである。また，燃焼の際に発生する熱エネルギーを利用すれば，廃棄物をエネルギー源として活用することが可能になる。しかし，湿式燃焼に関する化学工学的な研究に比べ，熱流動解析はあまり行われていないのが現状である¹⁾。将来，装置の開発を行う際には熱流動解析が不可欠となり，特に亜臨界から超臨界までを連続的に扱えることが必要になると考えられる。そこで，本研究では亜臨界から超臨界での物性値をできるだけ正確に求められる式を使用し，一次元流体場での反応を含む流れを計算することで亜臨界から超臨界への遷移を含む流れ場の解析を行った。

2. 支配方程式と状態方程式

一次元燃焼場の支配方程式を導出するために次のことを仮定した。(1) Soret 効果, Dufour 効果, 圧力勾配拡散及び体積粘性を無視する。(2) 運動エネルギーはエンタルピーに比べ小さいとして無視する。(3) 圧力の時間変化は無視する。(4) 輻射熱流速は無視する。(5) 粘性散逸及び粘性仕事は無視する。(6) 体積力を無視する。(7) エタノールと過酸化水素の反応を考えるので化学種として H_2O , C_2H_5OH , H_2O_2 及び CO_2 を考慮する。(8) 拡散は Fick 則に従う。これらの仮定により支配方程式は以下の通りになる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{4}{3} \mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (2)$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{\rho} u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \sum_i h_i \dot{w}_i + \dot{Q}(x) \quad (3)$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \dot{w}_i \quad (4)$$

また，流体が理想気体として扱えないため，状態方程式として Lee-Kesler の式^{2,3)}を使用した。この式は混合物に対応しており，状態変化も扱えるために採用した。式は圧縮

係数を使って次のように表されている。

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (5)$$

括弧中の 0 と R はそれぞれ基準流体，参照流体を示しており，それらの圧縮係数は次の BWR 式から求める。

$$Z = \frac{p_r v_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v_r^2} \right) \quad (6)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}; \quad v_r = \frac{p_c \cdot v}{R \cdot T}; \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad (7)$$

なお，混合物に適用するため，Plöcker²⁾らによる混合則を使用した。

3. 数値解析法

本研究では速度と圧力のカップリングに Dwyer による圧力補正法 low Mach number scheme⁴⁾を用いた。この方法は，圧力を静圧と動圧に分けて考え，流れ場から決まるのは動圧であるとして，静圧は一定に考えている。また，空間の離散化に有限体積法による 2 次精度中心差分法を，時間の離散化には 2 次精度陰解法を使用した。

化学反応は，エタノールと過酸化水素の一段総括反応を用い，反応速度は Arrhenius 型に従うと仮定した。活性化エネルギーはエタノールに H ラジカルが衝突し分解反応が進むときの値⁵⁾を用いた。陰解法を用いるため反応項に関して Newton の線形化を行った。

4. 計算条件

図 1 に 1 次元の反応管モデルを示す。全長は 1 m で入り口近くにヒーターが設置され，壁はすべて断熱壁とし熱損失をゼロとした。ヒーターは式(3)中の発熱量の項によって模擬し，任意の温度まで加熱できる。

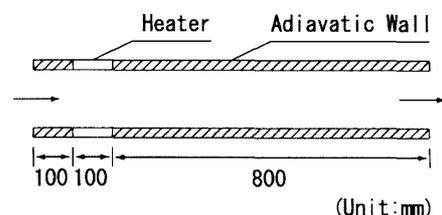


Fig.1 Reaction Tube model

境界条件としては、入り口で境界値を固定し、出口では各変数の勾配をゼロとした。入り口における温度は 20℃、速度は 1.0mm/sec である。反応管の長さや境界値は、実験における値を参考にして与えた。また、圧力については静圧を 25MPa として、液体から気体への相変化がないようにした。本研究ではヒーター温度を 200℃、300℃及び 400℃の 3 通りで計算を行った。

5. 計算結果と考察

図 2, 3, 4 はそれぞれエタノールの分解率, 反応による温度上昇, 定圧比熱の分布である。図中の温度はヒーターの温度を示している。この計算においては、過酸化水素濃度を 9.0wt%, 当量比を 1.0 とした。ただし分解率 $DR(x)$ は次のように定義した。

$$DR(x) = \frac{Y_{\text{ethanol}}(0) - Y_{\text{ethanol}}(x)}{Y_{\text{ethanol}}(0)} \times 100 \quad (8)$$

図 2 より、どの温度に対しても反応管出口では分解率が 90% 以上になっており出口付近では大きな差がない。しかし、図 3 を見ると、ヒーター温度が 300℃ のときには温度上昇が 100℃ 以下なのに対して、他の二つの場合には温度上昇が 100℃ 以上になり大きな違いが現れている。また、300℃ の場合には分解率は出口まで増加し続けているにもかかわらず、温度上昇は途中で飽和している。

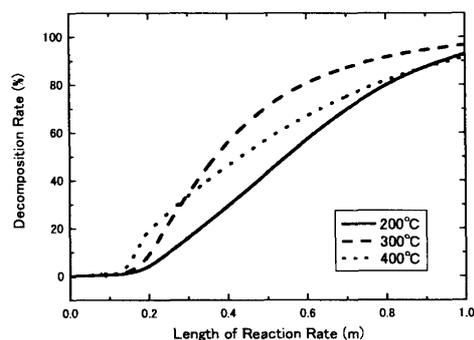


Fig.2 The distribution of Decomposition Rate

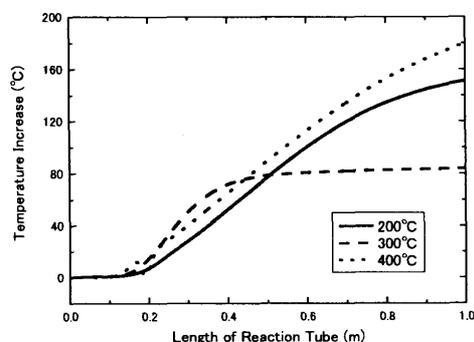


Fig.3 The distribution of Temperature Increase

図 4 の比熱の分布から、ヒーター温度が 300 度のときには反応管の途中で比熱が入り口の 10 倍近くになっており、この現象により反応による温度上昇が抑えられたとことが分かる。この比熱の増大は、反応によって溶液の温度が臨界温度(水の場合は 374℃)に達したために起きる現象である。400℃ の場合にも溶液は臨界温度に達する。そのため比熱は反応管の途中で大きくなっているがヒーターを越えた地点で比熱は入り口の値と同程度まで小さくなっており、その後は徐々に小さくなっている。このため分解率の上昇と共に反応による温度も大きくなり、最終的に温度上昇は 100℃ を越えたと考えられる。

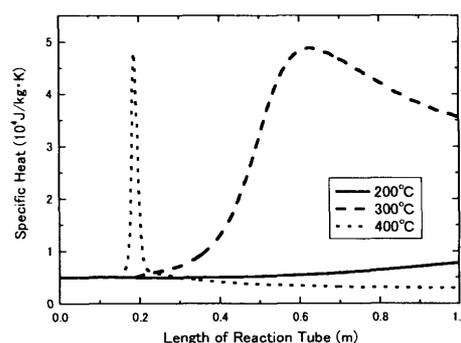


Fig.4 The distribution of Isopiestic Specific Heat

6. 結論

燃焼場の支配方程式を用いて、亜臨界から超臨界状態を含む湿式燃焼の計算を行った。今回、圧力補正法 low Mach number scheme を用いて亜臨界から超臨界状態までを連続的に含む計算を行えることが確認できた。さらに、ヒーター温度によっては臨界点付近における比熱の急激な増加により反応による温度上昇が抑えられることが分かった。ただし、本研究の結果は定性的なものであるため、今後は実験との比較をする必要がある。また、亜臨界、超臨界水中における有機物の反応速度についても不明な点が多いことが数値解析を行う上での課題である。

7. 引用文献

- 1) 岡 憲一郎, 天野 研, 円佛 伊智朗 : 超臨界流体の熱・流体・反応解析技術の開発, 日本機械学会論文集(B編) 66 巻 651 号, (2000) 2823-2830.
- 2) 化学工学会 : 化学工学便覧 (丸善, 1999) 48-49.
- 3) Plöcker, U., H. Knapp and J. M. Prausnitz : Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, vol 17, No 3, (1978) 324-332
- 4) H. A. Dwyer : Navier-Stokes calculations of multi-dimensional flows with complex chemical kinetics, *Comp. Sys. Eng.*, vol 5, No 2, (1994) 105-116
- 5) N. M. Marinov : A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, *Int. J. Chem. Kin.*, vol 31, (1999) 183-220