

PCB 水熱酸化分解反応器における ビフェニルの酸化分解反応解析

Analysis of Oxidative Decomposition Reaction of Biphenyl in PCB Hydrothermal Oxidative Decomposition Reactor

倉前宏行¹⁾ 小林龍平²⁾ 松本政秀³⁾ 渡邊信久⁴⁾

Hiroyuki Kuramae, Ryohei Kobayashi, Masahide Matsumoto and Nobuhisa Watanabe

¹⁾博 (情工) 大阪工業大学 ロボティクス&デザイン工学部 教授 (〒 530-8568 大阪市北区茶屋町 1-45,

E-mail: hiroyuki.kuramae@oit.ac.jp)

²⁾大阪工業大学 ロボティクス&デザイン工学部 4 年 (〒 530-8568 大阪市北区茶屋町 1-45, E-mail: e1x19032@st.oit.ac.jp)

³⁾博 (工) 大阪工業大学 工学部 教授 (〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-1-16, E-mail: masahide.matsumoto@oit.ac.jp)

⁴⁾博 (工) 大阪工業大学 工学部 教授 (〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-1-16, E-mail: nobuhisa.watanabe@oit.ac.jp)

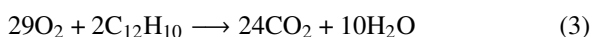
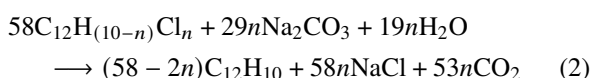
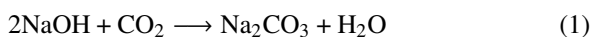
Thermal fluid analysis of a PCB hydrothermal oxidative decomposition reactor was performed considering the oxidative decomposition of biphenyl using the standard OpenFOAM solver bouyantReactingFoam. The internal fluid is assumed to be a perfect gas, and the temperature dependence of mass density, viscosity, specific heat, and thermal conductivity are considered. It was confirmed that the thermal fluid conditions in the reactor changed significantly due to the input volume fraction of biphenyl, and that the temperature in the reactor increased due to the oxidative decomposition reaction.

Key Words : Polychlorinated Biphenyl, Hydrothermal Destruction Reactor, Chemical Reaction Analysis, OpenFOAM

1. 緒言

有害なポリ塩化ビフェニル ($C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, $1 \leq n \leq 10$, polychlorinated biphenyl, 以下 PCB という) を分解する水熱酸化分解反応器において, 底部内壁に腐食によるものと推察される減肉が確認された。現在, 底部隔壁の設置による化学物質の沈下防止や, 反応器底部への熱水供給による器内温度管理といった防食措置により, 反応器は安全に維持運用されているものの, 腐食発生メカニズムの解明が求められている。

この反応器は 370 °C, 26.5 MPa の高温・高圧のもとで,



のとおり, 投入した水酸化ナトリウム NaOH から炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を析出し, これと水 H_2O により PCB をビフェニル $C_{12}H_{10}$ に脱塩素する。さらに液体酸素 O_2 との酸化分解反応により, 水, 二酸化炭素 CO_2 , 塩化ナトリウム NaCl に分解する [1]。したがって, 器内は PCB 混合液, 水酸化ナトリウム, 水, 液体酸素, および反応生成物の多種物質の流れが生じ, 腐食発生のメカニズムの解明のためには, これらの多成分流体の挙動, および反応器への物理的・化学的影響を明らかにする必要がある。

これまで著者らは, 反応器の内部流体として PCB と水からなる二流体を想定し, 密度差流を考慮した熱流動解析 [2] を行い, さらに反応器本体の熱伝導解析と連

成することにより, 固液界面における腐食リスク評価を行ってきた [3]。本稿においては, 化学反応をともなう多流体の熱流動解析と反応器本体の非定常熱伝導解析を行う。

2. 解析方法

本研究においては, 複数の流体が混在する流れ場を考え, VOF (Volume of field) 法 [4] にもとづく Euler 型の多流体の混合流と化学反応を考慮した非定常熱流動解析を行う。多流体の混合挙動は, 物質 i の体積分率 α_i を考え流速ベクトルを \mathbf{u}_i とする移流方程式

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_i \mathbf{u}_i) = 0 \quad (4)$$

を解いて求める。なお $\sum_i \alpha_i = 1$ である。

非定常圧縮性の多流体に対する連続の式, 運動方程式, 単位質量あたりのエネルギー方程式は, それぞれ以下のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_i \rho_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \mathbf{u}_i) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_i \rho_i \mathbf{u}_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \mathbf{u}_i \mathbf{u}_i) = -\alpha_i \nabla p + \nabla \cdot (\alpha_i \boldsymbol{\tau}_i) + \alpha_i \rho_i \mathbf{g} + \sum_j M_{ij} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \alpha_i \rho_i (h_i + K_i) \} + \nabla \cdot \{ \alpha_i \rho_i (h_i + K_i) \mathbf{u}_i \} = \nabla \cdot \left(\alpha_i \frac{\kappa_i}{c_{p_i}} \nabla T_i \right) + \alpha_i \frac{\partial p}{\partial t} + E_i \quad (7)$$

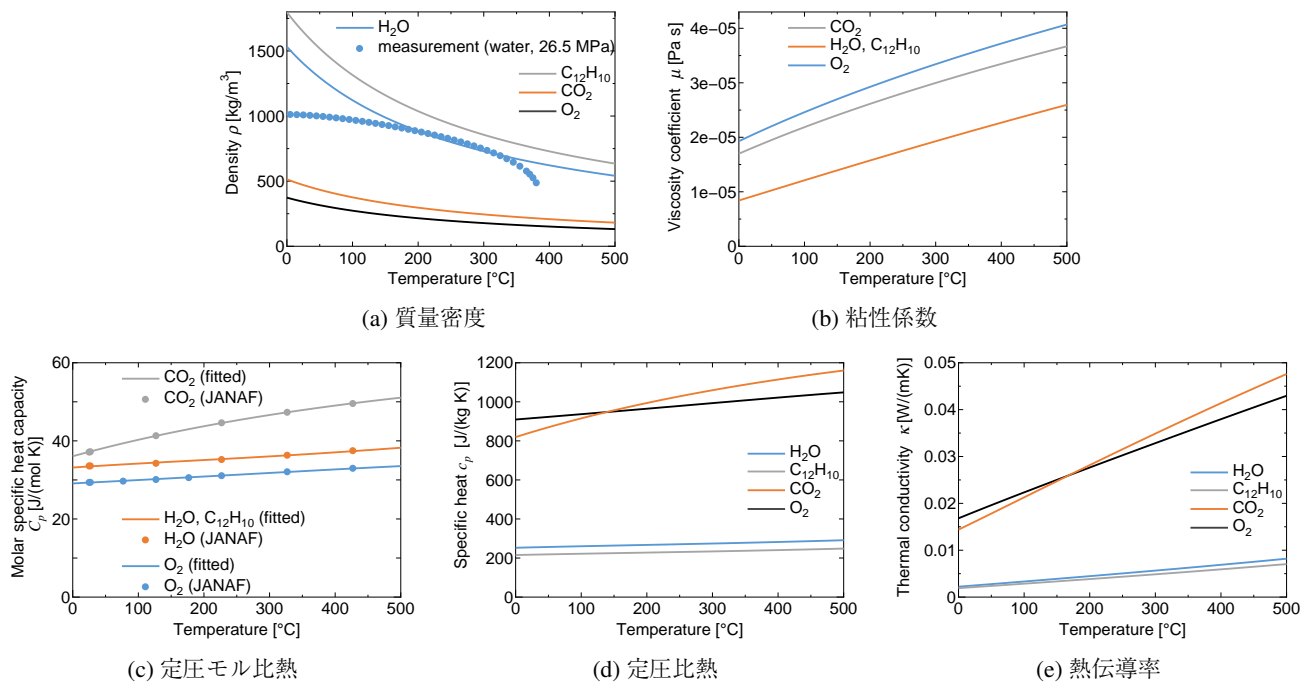


図-1 熱物性値の温度依存性

ここで、添字 i は第 i 流体を表し、 ρ_i は質量密度、 p は全流体共通の圧力、 τ_i は応力テンソル、 g は重力加速度ベクトル、 M_{ij} は抗力や揚力など流体 i, j 間の相互運動量輸送、 h_i, K_i はそれぞれ単位質量あたりのエンタルピーと運動エネルギー、 T_i は温度、 κ_i は熱伝導率、 c_{p_i} は単位質量あたりの定圧比熱であり、 E_i は流体 i とその他の流体間での相互熱伝達を表す。

本稿において、化学反応は反応式 (3) のビフェニルの酸化分解反応のみを考え、離散点において反応に必要な物質量がすべて満たされたとき、反応生成物が生成されるものとする。このとき生成物質と原料物質のエンタルピー差を化学反応熱とする。解析には汎用有限体積法コード OpenFOAM 10[5] を採用し、標準ソルバーの buoyantReactingFoam により多流体の化学反応にとりもなう熱流動解析を行う。

3. 物性値および解析条件

(1) 熱物性値の設定

質量密度 ρ は理想気体の状態方程式

$$\rho(T, p) = \frac{pW}{RT} \quad (8)$$

より計算する。ここで、 T は絶対温度、 W は分子量、 $R = 8.314 \text{ m}^2 \text{ kg}/(\text{s}^2 \text{ mol K})$ は気体定数である。反応器内圧力として $p = 26.5 \text{ MPa}$ とした。水の分子量は $W = 18.01528 \text{ g/mol}$ であるが、質量密度が図 1 (a) の青丸で示す実験結果に対して、高温域で良好な近似となるよう、表 1 のように分子量を設定した。

粘性係数は、Sutherland の式

$$\mu(T) = \frac{A_s \sqrt{T}}{1 + T_s/T} \quad (9)$$

を用いて設定し、図 1 (b) に示す温度依存性を導入する。ここで A_s, T_s は物質により異なるパラメータであり、本

表-1 各物質の熱物性パラメータ

物質	W [g/mol]	A_s	T_s
O ₂	31.9988	1.70×10^{-6}	125
H ₂ O	131.3224	1.72×10^{-6}	650
CO ₂	44.01	1.56×10^{-6}	142
C ₁₂ H ₁₀	154	1.72×10^{-6}	650

研究では理科年表 [6] より表 1 とした、なおビフェニルのパラメータは不明であるため、水と等価とした。

JANAF データベース [7] の定圧モル比熱をもとに、同図 (c) に示すように 4 次多項式

$$C_p(T) = R \sum_{i=0}^4 a_i T^i \quad (10)$$

により近似して温度依存性を導入する。ビフェニルの定圧モル比熱は同データベースに存在しないため、水と等価とした。これを分子量を用いて単位質量あたりの定圧比熱 c_p に変換し、同図 (d) の温度依存性を解析に導入する。水とビフェニルの分子量の違いにより、定圧比熱に差が生じる。

熱伝導率は、粘性係数と単位質量あたりの定積比熱 $c_v = c_p - R/W$ より修正 Eucken 相関式

$$\lambda(T) = \mu c_v \left(1.32 + \frac{1.77R}{c_v} \right) \quad (11)$$

を用いて計算し、同図 (e) に示す温度依存性とする。

(2) 解析モデルおよび境界条件

水熱酸化分解反応器の実機設計図をもとに図 2 に示す 3D ソリッドモデルを構築した。反応器は腐食対策後

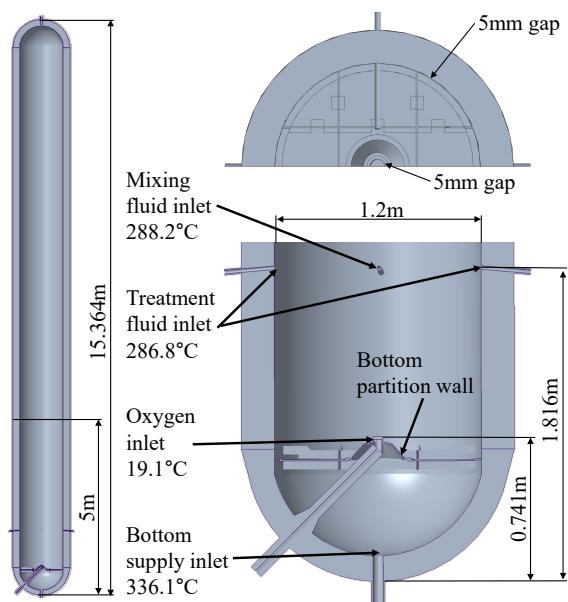
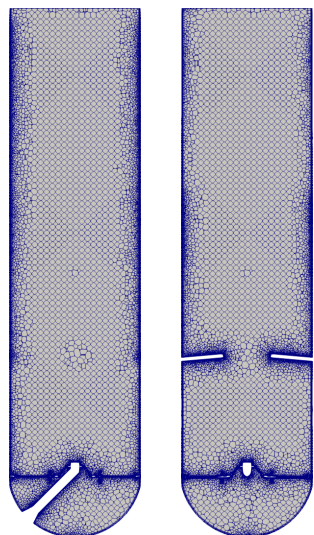


図-2 水熱酸化分解反応器



(a) 対称面 (b) 混合管断面

図-3 解析メッシュ

の底部隔壁を設置したものを解析対象とし、隔壁と酸素ノズル先端の周囲、および隔壁と反応器側壁との間にはそれぞれ5mmのすき間がある。反応器底部には斜め上に向かって酸素供給管がとおり先端ノズルから液体酸素が流入する。反応器底部の温度を高温に保つため、反応器底部中央から熱水を供給する。

この3D CADモデルから多面体セルにもとづく非構造格子の自動メッシュ分割 [8] を行い、図3に示す解析メッシュを生成した。反応器は、図2に示した断面を対称面とする1/2対称構造であるが、LES (Large Eddy Simulation) による乱流解析を行うため解析メッシュは対称性を考慮せずに構築した。本研究においては反応器底部の熱流動現象に着目するため、反応器底面から高さ5mまでを解析領域とする。壁面には境界層レイヤーメッシュを挿入した。

表-2 境界条件

	温度	速度	圧力	体積分率 [%]		
	[°C]	[m/s]	[MPa]	C ₁₂ H ₁₀	H ₂ O	O ₂
混合管流入口	288.2	0.6950	2.83, 100	97.17, 0	0	
混合管側面	288.2	壁面		勾配なし		
処理液流入口	286.8	0.6040	0	100	0	
処理液管側面	286.8	壁面		勾配なし		
酸素流入口	19.1	0.0467	0	0	100	
酸素ノズル側面	19.1	壁面		勾配なし		
底部給水流入口	336.1	0.0074	0	100	0	
流出口 (最上面)	断熱	一樣流出	26.5	勾配なし		
反応器内壁	断熱	壁面		勾配なし		
底部隔壁	断熱	壁面		勾配なし		

境界条件を表2に示す。混合管からビフェニル、処理液管と底部給水口から水、酸素ノズルから酸素がそれぞれ流入することとする。混合管からのビフェニルの投入量は、実機運転時におけるPCBの投入体積分率2.83%と100%の2ケース設定して結果を比較する。流入流量と流入温度は実機運転中の計測値とする。酸素ノズルは二重円管構造で冷却水によりつねに冷却されているため、流入温度とノズル側面ともに19.1°Cに設定する。解析モデルの最上面は流出口に相当することから、器内圧力26.5MPaを設定し、出口流速は圧力にもとづく一樣流出条件とした。反応器内壁の固液界面を断熱条件とした。

初期条件は、静止した一定温度288.2°Cの水のみの単一流体が反応器内を充滿している状態とした。

4. 解析結果

反応器の混合管断面における解析結果を比較して図4に示す。同図(a)～(d)に反応器への投入物質であるビフェニル、水、酸素、および反応生成物の二酸化炭素の体積分率を示す。同図(a-1)に示すビフェニル濃度を100%とすると、それに応じて充滿されていた水の体積分率は(b-1)のように低下し、(c-1)のとおり投入した酸素のほぼすべてが購入後即座に分解反応に消費される。これにより、反応生成物の二酸化炭素は(d-1)のように酸素ノズル先端から発生し上昇流となることがわかる。

同図(a-2)に示すビフェニル濃度を2.83%とすると、(c-2)のように酸素は混合管先端部まで上昇し、(d-3)のように混合管対向部により上側で分解反応が生じる。この場合でも十分に時間が経過すると、(c-3)と(d-3)のように酸素ノズル先端部において分解反応が行われることがわかる。

同図(e)に示すように、ビフェニルの酸化分解反応によって反応器内の温度は上昇していく。鉛直方向流速は、同図(f)に示すように乱流の影響、および上昇流が確認できる。

5. 結言

PCB水熱酸化分解反応器におけるビフェニルの酸化分解反応による非定常熱流動解析を行った。反応器に投入するビフェニルの体積分率により、反応状態と

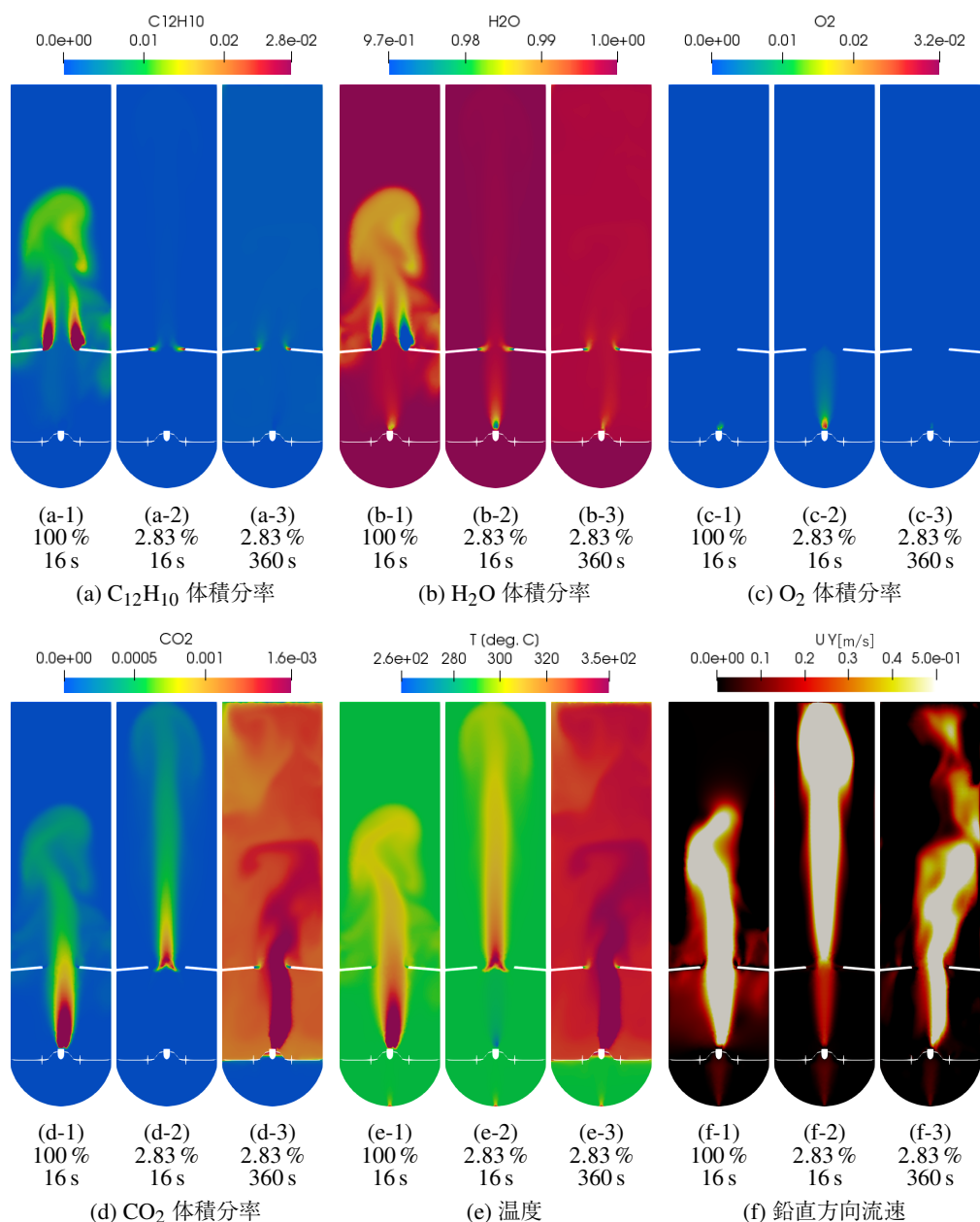


図-4 解析結果

もに熱流動状態が大きく変化した。今後はPCBの水熱酸化分解反応へ拡張するとともに、反応器本体の熱伝導解析との連成解析を行うことで、固液界面の熱伝達を考慮して反応器内壁における腐食メカニズムの解明を目指す。

謝辞: 本研究を挙行するにあたり、中間貯蔵・安全事業株式会社東京PCB処理事業所より研究資金、ならびに解析に必要な水熱酸化分解反応器の実機データを提供頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 前田隆之, 植田勝征, 福住忠継, 篠田克彦, 立石正和: 水熱分解によるPCBの無害化処理, 三菱重工技報, Vol. 38, No. 1, pp. 32-35, 2001.
- [2] 杉本暁大, 倉前宏行, 松本政秀, 渡邊信久: 二流体を

考慮したPCB水熱酸化分解反応器の熱流動解析, 計算工学講演会論文集, Vol. 26, 2021.

- [3] 倉前宏行, 杉本暁大, 松本政秀, 渡邊信久: 多成分流体・固体複合領域解析に基づくPCB水熱酸化分解反応器の腐食リスク評価, 計算工学講演会論文集, Vol. 27, 2022.
- [4] 片岡勲: 気液二相流のモデリングと基礎方程式, 混相流, Vol. 5, pp. 3-21, 1991.
- [5] The OpenFOAM Foundation, <https://www.openfoam.org/>.
- [6] 国立天文台(編), 理科年表2020, 丸善, p. 378, 2019.
- [7] NIST-JANAF Thermochemical Tables. <https://janaf.nist.gov/>.
- [8] IDAJ: ennovaCFD for OpenFOAM. https://www.idaj.co.jp/product/ennovacfd/openfoam_gui/.