

超臨界水環境における腐食及び塩析出挙動の解析

環境システム学専攻 大島研究室

76753 石原 真悟 (指導教官:大島義人教授)

Keywords : supercritical water oxidation、 salt deposition、 corrosion、 nucleation、 CFD

1. 緒言

超臨界水は温度、圧力がそれぞれ臨界温度 374.1、臨界圧力 22.1 MPaを超えた状態にある水のことであり、有機物や酸素ガスと均一相を作りやすいという特徴がある。これは、超臨界水の誘電率が、常温常圧の水より低くなるためである¹⁾。この性質を利用して、超臨界水で有機廃棄物処理するプロセスが提案されている。東京大学柏キャンパスにおいては、平成 15 年に超臨界水酸化法を利用した実験廃棄物処理装置が設置された(図 1)。この装置には二つのプロセス上の問題が存在している。一つは、配管部の予測していなかった位置に腐食を生じることがあることである。超臨界水による酸化過程においては、有機物は水と二酸化炭素にまで分解されるが、不純物として塩化物や硫黄が含まれる場合、塩化物イオンや硫酸イオンが生成するため、この装置では水酸化ナトリウムを用いて中和している。しかし、実際には腐食が発生したことから、中和ラインにおける中和が不十分である可能性がある。量論以上に供給している水酸化ナトリウムが十分に中和に機能していないということは、管内の流れについての検討が必要であることを意味している。



図 1 MODAR 式反応装置
(東京大学柏キャンパス)

もう一つは、反応器において、複数の無機物が混在する廃棄物処理した場合、反応器出口で混合塩が析出したことである。この塩析出対策が必要であるが、塩の析出過程、特に混合塩の析出過程における研究報告は少なく、未解明な点が多い。

2. 目的

本研究は、超臨界水酸化プロセスにおける課題となっている腐食及び塩析出問題について、計算及び実験により、流れの解析及び塩析出メカニズムの解析を行なうことを目的とする。具体的には、腐食問題に関しては、プロセス的要因の一つとして反応管内の流れを検討するため、CFD によるシミュレーションを行い、実験廃棄物処理装置における腐食の発生メカニズムを解析した。塩析出に関しては、混合塩析出メカニズムを調べるため、超臨界環境における混合塩の挙動を観察・解析した。単独塩の溶液と二種の塩の混合溶液から析出した塩の形態の違いを観察し、析出機構を考察した。

3. 実験

3.1 中和ラインにおける混合性の検討

流体力学プリプロセッサ GAMBIT を利用して実機を模したモデルを作成し、数値流体力学ソフトウェア FLUENT により流れの解析を行なった。

図 2 に中和ラインを示す。中和ラインにおいて、仮定したパラメータの変化と流れの状態の関係を調べた。

中和ラインでは垂直方向に 500 の HCl ガスが 6.8 m/s、H₂O が 1.3 m/s、水平方向には 250 の NaOH 水溶液が 0.67 m/s の流速で流入している。管径は 6 mm であり、管内の圧力は 23.5 MPa である。計算では、HCl、NaOH の物性値を air、water の物性値で代替した。

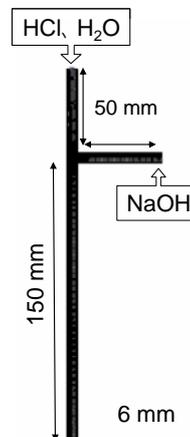


図 2 中和ライン

3.2 混合溶液からの塩析出過程の解析

実験は、SUS 316 製、外径 1/2 inch、反応器容積 7.94 mL の回分式反応器を用いて行なった。実験に使用した塩は溶解度などに関する研究例の多い、NaCl、KCl、及びこれらの混合物である。反応器内の圧力が 25 MPa になるよう調整し、各塩水溶液と SUS 316L 製の板を封入した後、所定の温度に設定したサンドバス内へ導入して昇温・昇圧させた。所定反応時間経過後は水で冷却し、反応残液を ICP で分析し、板上に析出した塩の形態を SEM、組成を EDS で分析した。また、SUS 316 製反応器内に外径 8 mm、反応器とほぼ同じ長さの Ti 管を挿入し、Ti 管内部に SUS 316L 板を設置して同様に実験を行なった。塩水溶液の濃度はそれぞれ 100 mmol/ とした。

4. 結果及び考察

4.1 中和ラインにおける流れ

FLUENT による解析の結果、液相に含まれる気泡の大きさが流れに強く影響を与えることが分かった。混合後の流体中の気泡の直径が、0.01 mm、0.1 mm、0.5 mm、1.0 mm の条件における Contours of Velocity Magnitude (m/s) をシミュレートした。図 3(a) に 0.01 mm、(b) に 1.0 mm の条件におけるシミュレーション結果を示す。

気泡が小さいほど管内の速度が均一であり、気泡が大きくなるにつれ、管内において極端な速度分布ができた。ここから、管内の流れに違いが生じていることが考えられる。図 3(a) の A 部におけるバルク中の流速は 4.7 m/s、B 部における管壁付近の流速は 3.6 m/s である。図 3(b) の A 部におけるバルク中の流速は 6.6 m/s、B 部における管壁付近の流速は 2.5 m/s である。

ここで図 3(a) の A、B 部と図 3(b) の A、B 部に対応する water/air 混合中の water の Volume fraction を図 4(a) と (b) に示す。

図 4(a) において、water は管全体にほぼ均一に存在することが分かった。図 4(b) においては、water は管壁側に高い密度で存在することが分かった。また、図 4(b) の管中心部における water の密度は、図 4(a) と比較して小さいことが分かった。

流体中の気泡が大きい場合は管壁に液体が多く存在することが分かった。解析結果より、この場合管内の流れは環状流である。一方、気泡が小さい場合は噴霧流である。気泡が大きいと遠心力が大きくなるので環状流になると考えられる。

環状流となっている場合、実機では、中和のための NaOH が管壁を伝い、その間を HCl が通過するため、耐腐食性の弱い装置部まで HCl が到達し、腐食が生じたと考えられる。

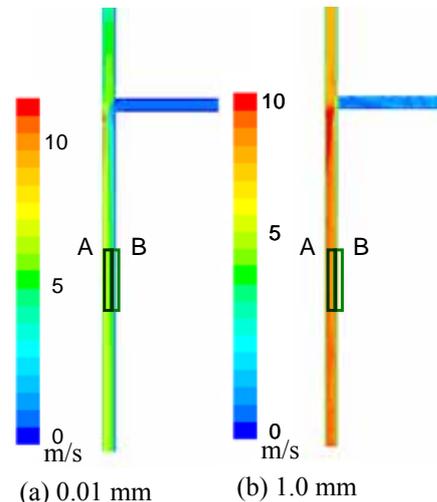


図 3 気泡の大きさと流れの関係

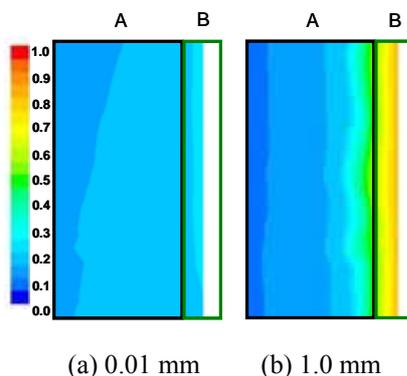


図 4 water/air 混合中の water の Volume fraction

4.2 混合溶液からの塩析出過程の解析

4.2.1 析出物の元素分析

400℃、25MPaの条件で行なった混合溶液からの塩析出実験におけるSUS板表面のEDS測定結果を図5に示す。SUS板に含まれる金属元素のほかNaCl塩とKCl塩が析出したことが確認された。

塩析出のメカニズムとして、カウンターアニオンであるCl⁻が装置金属および金属板を腐食し、放出された金属イオンの存在によって不均一核生成が起こりやすくなり、塩が析出したと考えられる。Ti板を用いて同様の実験を行なったが、塩の析出量が少なかった。このことから、Fe、Ni、Cr、Mn、Siの金属イオンが、不純物として不均一核生成の優先サイトとなるため、塩の析出を促進したと考えられる。

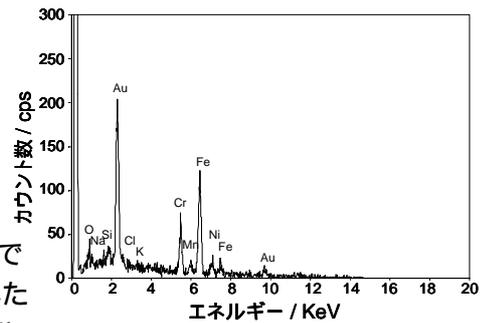


図5 混合溶液からの析出物の解析

4.2.2 混合溶液からと単独溶液からの塩析出挙動の違い

温度400℃、圧力25MPa、反応時間20分の条件下、濃度100mmol/lのNaCl溶液から析出した塩を図6(a)に、濃度100mmol/lのKCl溶液から析出した塩を図6(b)に、これらの混合溶液から析出した塩を図6(c)に示す。

(a)では粒径100nm~1μmの粒子状の塩が析出しており、(b)では500nm~2μmの板状の塩が多く析出していた。一方、(c)では50nm~300nmの粒子状の塩の中にまばらに100nm~1μmの板状の塩の存在が観察できた。

(a)の断面を図6(d)、(b)の断面を(e)、(c)の断面を(f)に示す。混合溶液からの析出物は単独塩からの析出物に比べ塩の層の厚さが薄く、密度が高く堆積している様子が観察された。

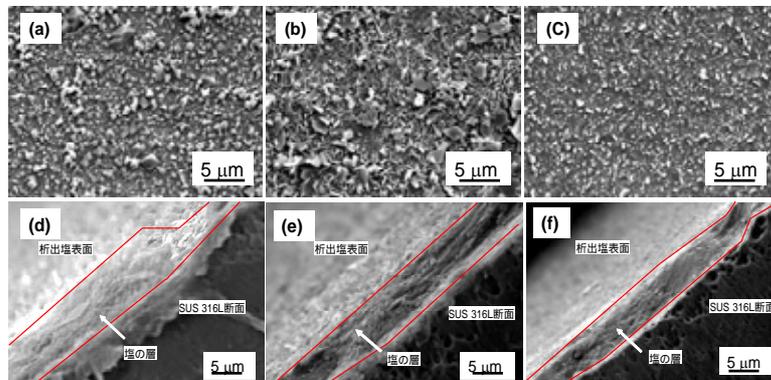


図6 析出物のSEM画像

同条件でSUS316製反応器中にTi管を挿入し、Ti管内部にSUS316L板を設置した時の、SUS316L板上の析出物のSEM画像を図7に示す。図7(a)はNaCl溶液からの析出物、(b)はKCl溶液からの析出物、(c)は混合溶液からの析出物である。

図7(a)、(b)、(c)のいずれも平坦な形態の塩が観察された。図7(a)の断面を(d)、(b)の断面を(e)、(c)の断面を(f)に示す。混合塩からの析出物は、単独塩の場合の析出物に比べ、塩の層が厚く堆積している様子が観察された。

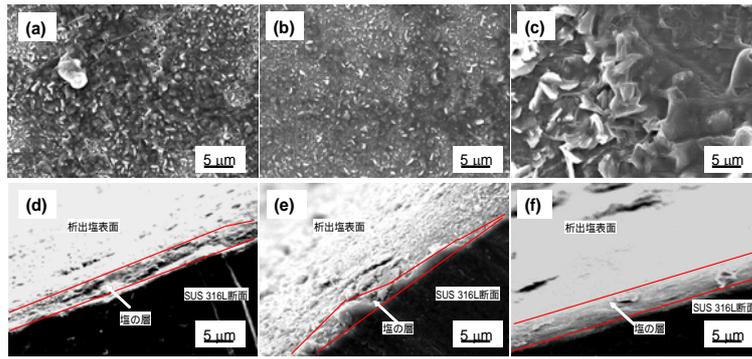


図7 析出物のSEM画像(Ti管)

4.2.3 析出メカニズムの考察

Ti管の中で析出した場合に、立体的な塩が大きな割合を占めなかったことから、立体的な塩の析出はバルク中の金属イオンを優先サイトとした不均一核生成であったと考えられる。Ti管内に、SUS 316 から溶出した金属イオンと塩水溶液を封入し昇温・昇圧した場合は、立体的な塩の析出が確認された。Smith et al.²⁾によって管壁とバルクの温度に大きな差がない場合は、不均一核生成を起こすことが報告されている。本研究の結果から考察した塩の溶解度曲線と温度濃度空間分布との関係を図8に示す。バルク流体と基板温度の差が大きい場合は、矢印1のように、バルク流体から基板への温度・濃度分布が溶解度曲線を横切るため、流体中で塩が過飽和となり析出する。一方、本研究における実験条件のように、バルク流体と基板の温度差が小さいときは、矢印2のように、流体から基板への温度・濃度分布が溶解度曲線を横切らず、基板表面で塩が析出する。

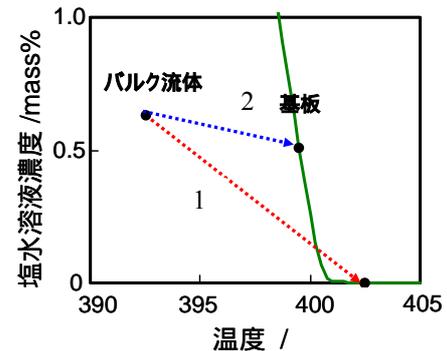


図8 溶解度曲線と温度濃度空間分布

Ti管中で平坦な形態の塩が析出した理由として、SUS 316L板表面を優先サイトとした不均一核生成を起こしたためと考えられる。さらに、これらの塩の析出は吸熱反応であるため、析出した塩が溶解して融合したと考えられる。Ti管中での析出において、混合塩の厚さが単独塩より厚かった理由として、吸熱反応の大きさが単独塩より大きくなったためであると考えられる。高村³⁾によって、NaClとKClの混合塩における $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ 距離の減少が報告された。イオン間距離が短くなり、格子エネルギーが大きくなることで、エンタルピーが増大する。そのため、吸熱反応が進行し析出塩が融合し表面の電荷密度が高くなり、よりイオンを吸着しやすくなるため層が厚くなったと考えられる。また、平坦な塩は流れの影響を受けにくいいため、析出しても流されずに反応器出口に堆積したと考えられる。

5. 結言

本研究は実機の問題点について、流れ及び混合塩の析出挙動を検討した。中和ラインにおいて流れが環状流であることを解析し、その原因が流体中の気泡の大きさであることを明らかにした。混合塩析出に関しては、単独塩に比べ、流れに対して抵抗の少ない平坦な析出形態を多くとることを実験的に解析し、実機における混合塩の堆積原因の一因を明らかにした。超臨界水環境における混合塩の挙動を明らかにしたことで、塩析出の知見を得るとともに、吸熱反応の大きさの変化を利用して析出を抑制できることが示唆された。

【参考文献】¹⁾佐古猛 アグネ承風社(2001)、²⁾K.A.Smith et al., *J.Heat Transfer*, 124(2002)、³⁾ Y.Takamura 若手フロンティア研究会, P040(2006)