界面からの物質溶解のある液滴挙動の 数値シミュレーション

正員 阿 部 真 嗣** 正員 佐 藤 徹*
学生員 鄭 魯 澤* 正員 宮 田 秀 明*

Numerical Simulation of Droplet Flow with Mass Transfer through Interface

by Shinji Abe, *Member* Toru Sato, *Member*
RhoTaek Jung, *Student Member* Hideaki Miyata, *Member*

Summary

A numerical simulation method was developed for solving multi-phase flow with mass transfer through the interfaces. The interface is determined by solving the transport equation of marker density function. Surface tension is treated as a body force in the NS equation enjoying porosity concept. Through the interface, the mass of dispersed phase dissolves into continuous phase. As a result, the dispersed phase diminishes its volume. Three case studies were carried out to validate the method. Drop formation simulations demonstrate that the present treatment of the surface tension is accurate enough to simulate the oscillation of drop volume with the increase of flow rate. Simulated dissolution rate from a spherical droplet without flow is in good agreement with the analytical solution. Then the dissolution from a rising droplet is successfully simulated. It is visualized that horse-shoe type vortices are attached by the dissolved mass in the wake of the deformed rising droplet. The resultant Sherwood number agrees well with the solution of an empirical equation.

1. 緒 言

液化二酸化炭素 (LCO₂) の海洋中層溶解法¹⁾は、温暖化ガスの一つである二酸化炭素 (CO₂) の実現可能かつ経済的な大量処理法として注目されている。全海洋は化学的には CO₂ 重量で約 6600Gt 溶かす能力がある。しかし実際には温度躍層により中深海水と区別される深さ 100~300m の表層水のみがほぼ大気と平衡状態にあり、わずか 7.3Gt/年の割合でしか溶解していないと言われている。LCO₂ 中層溶解法は、海洋表層を飛び越えて、直接中深海に人工的に CO₂ を溶解させようというものである。

現在考えられている中層溶解法のシナリオは以下のよう

である。海岸沿いの火力発電所で分離・吸収された LCO₂ は、CO₂ タンカーで海洋に浮かぶステーションへと運ばれ、そこで長さ 1000~2000m のパイプを曳航する別の船へと積み替えられ、しかるべき海域にてパイプ先端のノズル孔から液滴として放出される。この深度の圧力と温度では、LCO₂ は海水より密度が小さいため、液滴群はまわりの海水を引きずって上昇ブルームを形成する。CO₂ は海水に溶け出すため、共に上昇していた海水の密度はだんだん大きくなり、ついには LCO₂ 液滴群から一部剥がれ (ピーリング)、同密度の海中へと海水塊となって貫入していく。

バルクでみると現在日本の火力発電所から大気に放出される CO₂ の 50~100 年分を近海に注入しても、生物にはほとんど影響はないとされる。問題は局所的な CO₂ 溶解による酸性化で、中層は海洋中最も生物の存在確率が低いとされるが、局所的な pH の低下が生態系へ何らかの影響を及ぼすことも予想され、CO₂ の必要最小限の希釈が技術的なポイントの一つである。ノズルからスプレー状の放出は、液滴径を小さくし、また乱流化することで界面での物質移動係数が上昇するため、急速溶解 (rapid dilution) と

* 東京大学大学院環境海洋工学専攻
** 運輸省 (研究当時東京大学大学院)

なり、局所的な pH 低下を招くこととなる。このため中層溶解法では、ノズル孔数を増やすことで放出速度を小さくし、比較的大きな滴状の放出 (slow dilution) の方が好ましいと考えられている。適切なサイズの液滴が得られれば、LCO2 が気化する深度に達する前に、全て溶解させることが可能となり、前述の貫入による水平方向希釈と共に、液滴ブルーム上昇距離分の鉛直方向希釈を達成することが可能となる。

従って、ノズル孔径に対する LCO2 液滴径や、液滴上昇中の CO2 溶解速度は、この手法の基盤となる物理量で、これらを予測することはシステム設計にとって重要である。しかし海洋中層での実験は莫大な予算がかかるし、室内実験も高価な高圧容器を必要とする。そこで本研究では CFD を用いた二相流数値シミュレーション法を開発した。これは Fig.1 に示すように、連続相内の分散相液滴の挙動、界面での物質移動、溶解した物質の連続相内での移流・拡散を扱うものである。今回室内実験などとの検証を実施したのでそれを報告する。尚、本研究では、LCO2 が中層や深層に放出された時形成されるという CO2 ハイドレートは今回は扱っていない。

Fig.1 Characteristic Aspects of Present Simulation

2. 数値計算法

2.1 支配方程式

2.1.1 二相流

分散相である LCO2 と連続相である海水の二相流れに関する支配方程式は、本研究では局所的に密度と粘性係数の異なる以下の NS (Navier-Stokes) 式で記述される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \frac{\rho}{Fn^2} \mathbf{g} + \frac{1}{Re} \nabla \cdot (\mu \mathbf{d}) + \mathbf{f} \quad (1)$$

但し、

$$\mathbf{d} = \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \quad (2)$$

ここで Re はレイノルズ数、 Fn はフルード数、 $\mathbf{g}$ は単位重力加速度ベクトル、 $\mathbf{f}$ は体積力ベクトルである。また ρ は無次元密度、 μ は無次元粘性係数で、以下のように与えられる。

$$\rho = (1 - \Phi) + \Phi \rho_1 / \rho_0 \quad (3)$$

$$\mu = (1 - \Phi) + \Phi \mu_1 / \mu_0 \quad (4)$$

ここで ρ_0 と ρ_1 は各々海水と LCO2 の密度、 μ_0 と μ_1 は各々海水と LCO2 の粘性係数、 Φ は Fig.2 に示すように、LCO2 中で 1、海水中で 0、界面を含む計算格子内では LCO2 の体積分率を表す密度関数²⁾である。

Fig.2 Schematic View of Marker Density Function

また流体は分散相・連続相とも非圧縮性を仮定しているため、連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

が成り立つ。

2.1.2 界面の位置

界面の位置は計算セル中心で定義されるスカラー量の密度関数 Φ の値から決定される。界面の移動は Φ に関する以下の輸送方程式により表現される。

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \Phi) = 0 \quad (6)$$

2.1.3 界面張力

本研究では界面張力は NS 式中の体積力として以下のように与えられる。

$$\mathbf{f} = \frac{1}{We} \kappa \mathbf{n} S / V \quad (7)$$

ここで We はウェーバー数、 $\mathbf{n}$ は界面の法線ベクトル、 S はセル内の界面の面積、 V はセルの体積であり、界面の曲率 κ は $\mathbf{n}$ を用いて以下で計算される。

$$\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n} \quad (8)$$

2.1.4 連続相内での物質移動

界面から溶け出した CO2 の移動は以下の CO2 濃度に関する移流拡散方程式を連続相内で解くことにより得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C) = \frac{1}{ReSc} \nabla^2 C \quad (9)$$

Fig.3 Schematic View of Interface

ここで Sc はシュミット数である。今回の計算では CO2 溶

解による密度の増加は取り扱っていない。

界面を含むセルにおいても、連続相部 (Fig.3 の斜線部) のみで(9)式は解かれる。この時、斜線部における連続の式は、界面の動く速度を考慮することで満足させる。

2.2 境界条件

外部境界は特別なことがない限り、速度・圧力・濃度とも等値外挿とする。但し圧力の上下方向の境界条件は等値外挿ではあるが静水圧分を考慮したものである。(9)式は連続相内のみで解かれるため、二相界面からの CO₂ 溶け出しフラックス $\frac{S}{ReSc} \nabla C$ を界面の境界条件として与える。

界面における濃度の勾配は、Fig.3 に示すように界面セル内の連続相の体積中心から界面までの距離を用いて計算する。

2.3 数値解法

本研究で使用する二相流 NS ソルバーは、WISDAM コード²⁾をベースに開発された。すなわち、スタッガード格子系で有限体積法を用い、(1)式および(5)式を MAC 法タイプの陽解法アルゴリズムにて時間発展的に解く。(1)式中の対流項には 5 次精度の上流スキームを用いた。(6)式および(9)式の変数はセル中心に定義され、これらの移流項には 3 次精度の上流スキームを用い、特に(6)式では minmod 関数により TVD (Total Variation Diminishing) を達成している。

2.4 解法の流れ

時間発展的な陽解法アルゴリズムの各時間ステップにおいて、まず(6)式を解いて界面の位置を決定する。この時、界面を含むセルの幅を常に 1 セルサイズに収めるように、密度関数 Φ を LCO₂ 内であれば 1、海水中であれば 0 とリセットする。またの輸送中に数値誤差のためわずかも体積が増加あるいは減少すると、溶け出しによる LCO₂ 体積減少の計算の精度が悪化する。そこで輸送前後で体積を計算し、数値誤差によるわずかな体積変化分を界面を含むセルにおいて Φ の値に応じて分配し、分散相全体の体積を輸送前後で補償する。

Φ が求まると、(3)式および(4)式から界面を含むセル内で平均的な密度と粘性係数を求め、(1)式および(2)式を有限体積法により解き速度場・圧力場を求める。この速度を用いて、(9)式を連続相内のみで解き、CO₂ の移動を求めて行く。

3. シミュレーション法の検証

3.1 ノズルからの液滴形成シミュレーション

3.1.1 計算条件

上記界面の取り扱いの妥当性を確認するため、ノズルからの液滴形成のシミュレーションを行なった。計算条件は実験結果と比較するため、Walters *et al.*⁴⁾の石油系溶剤と水を使った実験条件に合わせた。計算の条件を Table 1 にまとめる。

Table 1 Conditions of Simulation

parameter	value(s)		
Number of Grid Points	40×40×80		
Size of Computational Domain	1.5×1.5×3.0		
Diameter of Nozzle Outlet	0.5		
Density Ratio (ρ_1/ρ_0)	0.75		
Viscosity Ratio (μ_1/μ_0)	1.50		
Weber Number (We)	0.380	0.642	0.973
Reynolds Number (Re)	444	577	710
Froude Number (Fn)	0.136	0.176	0.217

ここで Re 、 We 、 Fn は、ノズル出口での平均流入速度と、任意に定めた参照長さをベースに定義した。ノズルは計算領域の底の流入境界として扱われており、プラグフローを仮定し流入速度はノズル出口面内で一定である。また接触角は考慮していない。一般に、液滴形成の形態は流量に対して変化することが知られている。流量が小さいと滴状放出、少し大きくなると柱状体を形成してその先端から滴となる。さらに流量を上げると、滴が分裂して分散するようになり、ついにはスプレー状となる。ここでは 1 章で述べたように slow dilution を想定しているので、滴状放出程度の流量を与える。従って流れは層流である。またこのシミュレーションでは物質溶解アルゴリズムは使用していない。

3.1.2 計算結果と考察

Fig.4 に左から連続した時間経過の 3 枚の計算結果の可視化を示す。Walters *et al.*⁴⁾の可視化写真 (Fig.3 in Ref.4) と酷似している。

Fig.4 Visualization of Simulated Drop Formation

Walters *et al.*⁴⁾の実験結果と流量に対する液滴体積の定量的比較を行なったものが Fig.5 である。滴状放出の場合、液滴体積は流量に対し単調増加とはならず、振動傾向があることが知られているが、Table 1 で選択した 3 条件は、実験で液滴体積がちょうど山と谷となる流量に相当する。

折れ線が Walters *et al.*⁽⁴⁾による実験結果、点で示されたものが計算結果である。最大約 5% の誤差はあるが、計算は液滴体積の山と谷の傾向を確実に捉えていることがわかる。誤差の原因としては、計算でノズル出口での流速分布を均一としたためなどが考えられる。

Fig.5 Drop Volume vs Flow Rate. Experimental results were obtained by Walters and Marschall⁽⁴⁾

3.2 静止液滴からの溶解シミュレーション

3.2.1 計算条件

本計算法の溶解アルゴリズムの検証のため、解析解のある理想的な問題のシミュレーションを行なった。液滴は球形のまま変化せず、まわりに流れはなく、液滴中心から半径の 2 倍の距離の位置で物質濃度 C を 0 ($C_\infty = 0$) とする境界条件を与える。問題のイメージ図を Fig.6 に示す。また計算条件を Table 2 にまとめた。ここで Re は、任意に定めた参照長さとして参照速度をベースに定義した。流れがないにもかかわらず Re が定義されているのは、(9)式を解く際、無次元化の調整に Re が必要になるためである。

Fig.6 Schematic View of Dissolution Simulation from a Spherical Droplet

3.2.2 解析解

界面からの物質移動の解析解は以下のように与えられる。今単位時間当たりの拡散量 q は

$$q = -4\pi r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (10)$$

ここで D は物質の拡散係数である。これを境界条件 $C = C_s$ at $r = R$ 、 $C = C_\infty$ at $r = 2R$ のもとに解くと、

$$q = 8\pi R D (C_s - C_\infty) \quad (11)$$

となる。一方、界面での物質移動係数 k を

$$q = 4\pi R^2 k (C_s - C_\infty) \quad (12)$$

で定義すると、(11)式より、

$$k = 2D/R \quad (13)$$

これを無次元化し、シャーウッド数 Sh で表すと、

$$Sh \equiv 2Rk/D = 4.0 \quad (14)$$

となる。

Table 2 Conditions of Simulation

Parameter	value(s)
Number of Grid Points	40×40×40
Size of Computation Domain	1.0×1.0×1.0
Radius of Droplet (R)	0.25
Reynolds Number (Re)	1050
Schmidt Number (Sc)	1.0

3.2.3 計算結果と考察

シミュレーションの結果としてのシャーウッド数の時間変化を Fig.7 に示す。定常状態のシミュレーション結果は解析解と誤差 3% で一致している。これにより、本計算法の溶解アルゴリズムは妥当であることが検証された。

Fig.7 Time History of Simulated Sherwood Number

3.3 上昇液滴からの溶解シミュレーション

3.3.1 計算条件

界面の取り扱いと、溶解アルゴリズムが検証されたので、本計算法を、浮力で上昇する液滴の挙動、界面からの溶解、溶解後の連続相中での物質の移流拡散、さらに溶解した分液滴体積が減少していくというシミュレーションを行なった。計算条件を Table 3 にまとめる。ここで Re 、 We 、 Fn は、任意に定めた参照速度と参照長さをもとに定義したものであり、液滴径や上昇速度など現象の結果として求まる長さ・速度によるものではない。

3.3.2 計算結果と考察

Fig.8(a)はある時間での上昇する液滴まわりの圧力のラプラスの等値面である。上部の楕円球状の中に液滴がある。その wake 中に馬蹄形の連続した渦構造が見られる。この程度のレイノルズ数の典型的な wake であるといえる。Fig.8(b)は溶け出した物質の無次元濃度の 2 つの等値面 ($C = 0.05, 0.13$) である。外側を半透明にして可視化した。溶け出した物質が wake へ流れ、馬蹄形の渦にからみついているのがわかる。

Table 3 Conditions of Simulation

parameter	value(s)
Number of Grid Points	40×40×80
Size of Computation Domain	1.0×1.0×2.0
Radius of Droplet (R)	0.25
Density Ratio (ρ_1/ρ_0)	0.90
Viscosity Ratio (μ_1/μ_0)	0.10
Weber Number (We)	2.33
Reynolds Number (Re)	1050
Froude Number (Fn)	0.319
Schmidt Number (Sc)	1.0

Fig.8 Iso-Surface (20.0) of Laplacian of Pressure (a) and Iso-Surfaces (0.05, 0.13) of Concentration (b).

Fig.9 は液滴の上昇速度と、溶け出しのため収縮していく液滴を球と見なした場合の半径の時間変化である。無次元時間 4.0 あたりで上昇の加速は終了しているが、液滴半径が減少しているため、上昇速度は一定とはならず徐々に減少している。これは実験の事実と矛盾しない。また半径の減少はほぼ線形になっており、3.2 節のような理想な場合では解析的に線形になることから、このシミュレーションの妥当性がうかがわれる。

Fig.10 は液滴上昇速度および減少する液滴の擬直径をベースとしたレイノルズ数 Rn とシャーウッド数 Sh の時間変化である。気体中の液滴の実験から求められた以下の Ranz-Marshall の式^{5,6)}の解も比較のためプロットした。

$$Sh_{RM} = 2.0 + 0.60 Rn^{1/2} Sc^{1/3} \quad (15)$$

Ranz-Marshall の式は液-気系のため、液滴内循環を起こす界面での速度 U_i が気体バルク速度 U_∞ の 1% 以下と小さい場合に相当し⁹⁾、固体球にも使用できる。しかし、密度比がそれほど大きくない液-液系の場合、界面での速度は無視できない。教科書⁷⁾に液滴内循環を考慮した修正を考慮した

$$Sh_{MRM}/Sh_{RM} = \sqrt{1 + 1.9\alpha Sc^{\alpha/6}} \quad (16)$$

ここで

$$\alpha = U_i/U_\infty \quad (17)$$

という式等が提案されており、これによれば、 $Sc=1$ のとき、計算結果からおおよそ見積った $\alpha=0.4$ を代入すると (16) 式は 1.3 程度となる。このように修正された Sh_{MRM} はシミュレーション結果の Sh と概ね一致しており、今後実験値との比較による精度の検証は必須としても、本計算法は単一上昇液滴からの溶解現象に対し、オーダー的に妥当な結果を与えていることがわかる。

Fig.9 Time History of Rise Velocity and Radius of Droplet

Fig.10 Time History of Reynolds and Sherwood Numbers

4. 結 言

本研究では、二相流の CFD シミュレーションコードを新たに開発した。特徴は、

- ・ 界面の移動・変形
- ・ 界面からの物質の溶解
- ・ 溶解による分散相の体積減少
- ・ 溶解した物質の連続相中での移流・拡散

を扱える点にある。

このシミュレーション法を以下の問題に応用した。

- ・ ノズルからの液滴形成
- ・ 静止液滴からの溶解
- ・ 上昇液滴からの溶解

その結果を、実験や解析解・実験式との比較することより、本シミュレーション法が妥当であることを検証した。

今後、実際の海洋中の LCO₂ 液滴のノズル付近や上昇ブルーム内での溶解に応用し、システム設計に有用な情報を提供していく。課題としては、高シュミット数問題の対応が挙げられる。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究「二酸化炭素の海洋隔離に伴う環境影響予測技術研究開発」の一部を、地球環境産業技術開発機構から再委託されて行われたものである。また本研究の一部は造船学術推進機構の補助によるものである。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Ohsumi, "CO₂ Storage Options in the Deep Ocean", Marine Technology Society Journal, Vol.29, No.3 (1997) pp58-66.
- 2) A. Kanai and H. Miyata, "Numerical Analysis of Structure of Free-Surface Shock Wave About a Wedge Model", Journal of Ship Research, Vol.40, No.4 (1996) pp278-287.
- 3) H. Miyata, M. Zhu and O. Watanabe, "Numerical Study on a Viscous Flow with Free-Surface Waves about a Ship in Steady Straight Course by a Finite-Volume Method", Journal of Ship Research, Vol. 36, No. 4 (1992) pp332-345.
- 4) T. W. Walters and E. Marschall, "Drop Formation in Liquid-Liquid System", Experiments in Fluids, Vol.7 (1989) pp210-213.
- 5) W. E. Ranz and W. R. Marshall, Jr., "Evaporation from Drops: Part I", Chemical Engineering Progress, Vol. 48, No.3 (1952) pp141-146.
- 6) W. E. Ranz and W. R. Marshall, Jr., "Evaporation from Drops: Part II", Chemical Engineering Progress, Vol. 48, No. 4 (1952) pp173-180.
- 7) 化学工学協会：「気泡・液滴工学」(1969), 日刊工業新聞社.