

# 焼却ガスの Joule-Thomson 膨張及び断熱膨張による ダイオキシン類の生成抑制

久保田英士\*・茂地徹\*\*・桃木悟\*\*\*

## Suppression of Dioxins Formation by Joule Thomson Expansion and Adiabatic Expansion of Incinerator Combustion Gas

by

Eishi Kubota\* ,Toru Shigechi\*\* and Satoru Momoki\*\*\*

Dioxins in the combustion gas Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) are resynthesized during passing through the lower temperature region between the outlet exhaust boiler and the outlet gas duct. As a countermeasure, Joule-Thomson Expansion and Adiabatic expansion will be considered to prevent dioxins from resynthesizing by rapidly cool down the gas temperature less than the temperature required for resynthesizing of dioxins. So We have to study Joule Thomson Expansion theory how to be solved about Van der Waals equation of state to be got nozzle outlet temperature. After the study, We have already got a new analytical method of above described a equation of state. Therefore, we have to be able applying a cooling down temperature of gas for suppression of formation dioxins in MSWI.

*Key word: suppression of dioxins formation, Joule Thomson expansion, adiabatic expansion*

### 1. まえがき

都市ごみ焼却炉排ガス中のダイオキシン類再合成抑制に應用するため、Joule-Thomson 膨張および可逆断熱膨張によるガス(空気)温度の降下について検討し、詳細な計算を行うと共に熱力学上の計算法の確立を目的とした解析を実施し、解析的解法を確立した。

#### 主要記号

$\mu$  Joule-Thomson 係数  
 $P$  ガス(空気)圧力  
 $T$  温度

$v$  ガス(空気)比容積  
 $a$  van der Waals 状態式の定数  
 $b$  van der Waals 状態式の定数  
 $c_p$  ガス(空気)比熱  
 $h$  ガス(空気)エンタルピ  
 $w$  ガス(空気)流速  
 $R$  ガス(空気)定数

### 2. Joule Thomson 膨張効果を應用したガス(空気)の冷却について<sup>1),2)</sup>

此処では気体の定常流れ絞りについて検討する。絞

平成 19 年 6 月 22 日

\*大学院生産科学研究科博士後期課程(Graduate, Student, Graduate School of Science and Technology)

\*\*機械システム工学科(Department of Mechanical System Engineering)

\*\*\*大学院生産科学研究科(Graduate School of Science and Technology)

りが起こる前の点1と絞りが起こった点2との間に次式が成立する.

$$h_1 + w_1^2 = h_2 + w_2^2 \quad (1)$$

速度  $w_1$  及び  $w_2$  が 40m/sec 以下であれば其のエンタルピは 0.799kJ/kg と微小であるから省略してよいと考える.従って(1)式は次のように書かれる.

$$h_1 = h_2 \quad (2)$$

一般にこの式は定常流の絞りに対して成り立つ, Joule-Thomson 係数は下記の(3)式で表すことができる.

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{T^2}{c_p} \left[ \frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right]_p \quad (3)$$

この  $\mu$  は次の(4)式が成立するとき, (3)式により 0 となる.

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v/T \quad (4)$$

理想気体は  $Pv = RT$  で表はされ, (4)式が成立するので,  $\mu=0$  となり, JT 効果は 0 となる. この温度を逆転温度 (inversion temperature) とする. この逆転温度は圧力によって若干変化するが, 空気に対しては 487 であり, 水素に対しては 72 である. この逆転温度以下では絞りによって, 逆に温度が上がる. 気体の絞りが起こる前後の状態を  $p_1, v_1$  及び  $p_2, v_2$  とすると, 気体圧力  $p_1$  から  $p_2$  まで膨張する間の外部仕事は  $p_2 v_2 - p_1 v_1$  であり, 0 とはならず不可逆変化である.

### 3. Joule-Thomson 効果と逆転温度<sup>3)</sup>

前述の通り Joule-Thomson 係数  $\mu$  は(3)式により次の通りかけられる.

$$\mu = \left\{ \frac{\partial T}{\partial P} \right\}_h = \frac{1}{c_p} \left\{ T \left\{ \frac{\partial v}{\partial T} \right\}_p - v \right\}$$

van der Waals の式を用いた場合<sup>4)</sup>

$$\text{van der Waals の式を } T = \frac{1}{R} \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) \text{ と書き}$$

なをして,  $(\partial T / \partial v)_p$  を求めると

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{(\partial T / \partial v)} = \frac{1}{T} \frac{RT}{P - a/v^2 + 2ab/v^3}$$

この式を(3)式に代入して,  $\mu$  の値を得る.

$$\mu c_p = \frac{RT}{P - a/v^2 + 2ab/v^3} - v \quad (4)$$

理論的には(4)式を用いて, van der Waals の状態式の定数  $a, b$  は臨界温度の関数であり,  $\mu$  値は比容積  $v$  が別途計算できれば算出できる.

実際には Joule-Thomson 係数  $\mu$  は実測値が用いられる. 空気の場合は  $\mu = 0.26 \text{ K/atm} = 2.56 \text{ (K/MPa)}$  である.<sup>5)</sup> 逆転温度  $T$  は(4)式の  $\mu=0$  とおけば求める事が出来る,

$$T = (1/R) (Pv - a/v + 2ab/v^2) \quad (5)$$

### 4. van der Waals の式とノズル入り口空気比容積 $v_1$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) の計算

van der Waals の式を用いて, ノズル入口の条件, 圧力  $P_1 = 0.147 \text{ (MPa)}$ , 温度  $T_1 = 200 + 273 \text{ (K)}$  の場合の空気比容積  $v_1 (\text{m}^3/\text{kg})$  は次式(9)でもとめることが出来る.

$$v_1^3 - v_1^2 \left[ \frac{RT_1}{P_1} + b \right] + \frac{av_1}{P_1} - \frac{ab}{P_1} = 0 \quad (6)$$

此処に,  $R = 0.2858 \text{ (kJ/kgK)}$ ,  $a = 3 \text{ KPa}^3 = 11.75 \text{ (m}^4/\text{kg)}$   
 $b = v_k/3 = 1.06 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{kg)}$  とし,  $v_1 = 0.523695 \text{ (m}^3/\text{kg)}$  を得る.

### 5. Joule-Thomson 効果によるノズル出口温度 $T_2$ の求め方

#### 5.1 van der Waals 状態式の場合

Table1 ノズル入口出口の条件

$P_1$ 入口圧力 0.147MPa	$P_2$ 出口圧力 0.107MPa
$T_1$ 入口温度 473K	$T_2$ (計算で求める値)
$v_1$ (入口比容積 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )) (計算で求める値)	$v_2$ (計算で求める値)

van der Waals 状態式において, ノズル入口の圧力

$P_1$ (MPa), 温度  $T_1$ (K), 比容積  $v_1$ (m<sup>3</sup>/kg)とすれば,(7)式が成立する.

$$(P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b) = RT_1 v_1^2 \quad (7)$$

ノズル出口についても,圧力  $P_2$ , 温度  $T_2$ , 比容積  $v_2$  とすれば(8)式が成立する.

$$(P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b) = RT_2 v_2^2 \quad (8)$$

ガス定数  $R$  は定数であるから, $R$  について(7),(8)は等しいと置き  $T_2$  を求めることができる.

$$T_2 = T_1 \left[ \frac{v_1^2 (P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b)}{v_2^2 (P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b)} \right] \quad (9)$$

また, Joule-Thomson 係数  $\mu$  は(10)式で与えられる.

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right) = \frac{1}{c_p} \left[ \frac{RT_2}{P_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3}} - v_2 \right] \quad (10)$$

(10)式から  $T_2$  は次のごとく求められる.

$$T_2 = \frac{1}{R} (c_p \mu + v_2) \left( P_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3} \right) \quad (11)$$

(9)と(10)式は  $T_2$  に関しては等しいから(12)式を得る.

$$\frac{1}{R} (c_p \mu + v_2) \left( P_2 - \frac{a}{v_2^2} + \frac{2ab}{v_2^3} \right) = T_1 \left( \frac{v_1^2 (P_2 v_2^2 + a)(v_2 - b)}{v_2^2 (P_1 v_1^2 + a)(v_1 - b)} \right) \quad (12)$$

この(12)式から  $v_2$  (m<sup>3</sup>/kg)を求めることができる.

先に求めた  $v_2$  値を(9)式又は(11)式に代入して,ノズル出口のガス温度  $T_2$  を求める事が出来る. 求めた  $T_2=188$ (K) (-85 )である.

この  $T_2=-85$  は Joule-Thomson 係数  $\mu=0.26$ (K/atm)を適用しているが,これは280(K)(+7 )における実測値であり,473K(200 )に対する値ではない.

## 5.2 van der Waals の状態式によるガス(空気)温度 $T_2$ の計算結果

(a) 計算の条件 ノズル入口条件として,空気温度  $T_1$ , 空気圧力  $P_1=0.147$ MPa,  $P_2=0.103$ MPa は最初に与える.

(b)出口空気温度  $T_2$  の計算

ノズル入口空気比容積  $v_1$ (m<sup>3</sup>/kg)は van der Waals 状態式 (6)式で求め,ノズル出口空気比容  $v_2$ (m<sup>3</sup>/kg)は(12)式で求める.更に, $v_2$ 値を(9)又は(11)式に代入して,ノズル出口の空気温度  $T_2$ (K)を求めた.

Joule-Thomson 係数は実測値  $\mu=0.26$ K/atm=2.56 (K/MPa) at280(K)を用いた.

Table2 Joule-Thomson 効果による空気温度の計算

入口空気 温度 $T_1$	K	473	573	673
入口空気 比容積 $v_1$	m <sup>3</sup> /kg	0.920	1.114	1.308
出口空気 比容積 $v_2$	m <sup>3</sup> /kg	0.523	0.535	0.596
比熱 $C_p$	kJ/(kg.K)	1.025	.1.047	1.071
出口空気 温度 $T_2$	K	188	194	215

以上で Joule-Thomson 効果に関する van der Waals 状態式を用いて,ノズル出口空気温度  $T_2$  の計算値を求める事が出来た.

然し乍ら,van der Waals の状態式によるノズル出口温度は 0 以下となったので詳細な再検討を行ったが,同様な結果となった. 然し,更に研究を進めればガス冷却によるごみ焼却炉のダイオキシン類生成抑制を行う事が出来ると予想している.

## 6.可逆断熱膨張によるガス(空気)温度降下の検討

### 6.1 可逆断熱膨張後の空気温度の検討

可逆断熱変化(Reversible adiabatic change)又は等エントロピー変化(Isentropic change)はガス(空気)と其の周囲との間に熱交換がなく,また摩擦などによる内部熱発生のないときの変化である.

理想気体の準静的変化に於いては,熱力学第1法則

により下記の(13),(14)および(15)式を導く事が出

$$Pv^k = C(\text{cons.}) \quad (13)$$

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1} \quad (14)$$

$$\frac{T}{P^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_1}{P_1^{\frac{k-1}{k}}} = \frac{T_2}{P_2^{\frac{k-1}{k}}} \quad (15)$$

(13),(14)および(15)式を用いて,可逆断熱膨張による温度降下を検討する.

### 6.2 可逆断熱膨張時の圧力 P 変化によるガス(空気)温度降下計算

計算条件: ノズル圧力 入口  $P_1=0.558\text{MPa}$ , 出口  $P_2= 0.103 \text{MPa}$ , 入口温度  $T_1=373,473,573, 673,773 \text{K}$  とする.

出口温度  $T_2\text{K}$  は(15)式を用いて計算した.

Table3 断熱膨張時の圧力 P 変化によるノズル 空気温度の降下  $T_2$

入口温度 $T_1(\text{K})$	373	473	573	673	773
出口温度 $T_2(\text{K})$	226	287	348	408	470

### 6.3 可逆断熱膨張時の比容積 v 変化によるガス(空気)温度降下計算

計算条件: ノズル圧力 入口  $P_1=0.558\text{MPa}$ , 出口  $P_2= 0.103\text{MPa}$ , 入口温度  $T_1 = 373,473,573, 673, 773 \text{K}$  とする.

計算法: 最初に計算条件のガス(空気)圧力をベースとして,ノズルの入口,出口ガス(空気)比容積  $v_1, v_2 \text{ m}^3/\text{kg}$  を各温度について求める.次に(14)式を用いて,断熱膨張後の空気温度  $T_2 \text{K}$  を求める.

計算例:

ノズル入口の比容積  $v_1$ : 断熱膨張前の比容積は 1 気圧,温度 293K の場合  $0.844 \text{ m}^3/\text{kg}$  と与えられるから, ゆっくりと圧力  $0.558\text{MPa}$ , 温度  $373\text{K}$  に変化するとき,  $Pv=RT$  を用いて,比容積  $v_1$  は  $0.1885\text{m}^3/\text{kg}$  と計算される.断熱膨張後の比容積  $v_2$  は次式によって求める事が出来る.

$$v_2 = \sqrt[k]{\frac{P_1}{P_2}} \times v_1 = \sqrt[1.4]{\frac{0.558}{0.103}} \times 0.1818 = 0.6533 \text{ (m}^3/\text{kg)}$$

断熱膨張後の空気温度は次ぎの通りである.

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1}$$

$$(100+273)(0.1885)^{0.4} = T_2(0.6533)^{0.4}$$

$$T_2=226\text{K} = -47$$

計算結果を纏めると表 4 の通りである.

Table4 断熱膨張時の比容積 v の変化による空気 温度の降下

入口空気温度 $T_1$ K	373	473	573	673	773
入口空気比容積 $v_1 \text{ m}^3/\text{kg}$	0.188	0.238	0.289	0.342	0.390
出口空気比容積 $v_2 \text{ m}^3/\text{kg}$	0.653	0.820	1.00	1.17	1.35
出口空気温度 $T_2 \text{ K}$	226	287	348	408	470

注: 圧力分割は行はないで,1回の断熱膨張で温度降下を計算した.

### 6.4 可逆断熱膨張時の圧力微小変化による空気温度の降下計算

ノズル圧力: 入口  $P_1=0.558\text{Mpa}$ , 出口  $P_2 =0.103\text{MPa}$ , 入口温度  $T_2= 573,673,773\text{K}$

但し 373,473K については,6.2 項,6.3 項の計算結果,ダイオキシンの生成抑制温度以下となつているので,其の温度を使用する事とし,此处では計算を行はなかつた.

圧力分割の方法

2 分割法: 入口  $0.558\text{MPa}$ , 途中:  $0.294\text{Mpa}$ , 出口  $0.103\text{MPa}$ , 5 分割法: 入口  $0.588\text{Mpa}$ , 途中:  $0.539, 0.490, 0.392, 0.294 \text{MPa}$ , 出口  $0.103\text{MPa}$ , 10 分割法: 入口  $0.588\text{MP}$ , 途中  $0.539, 0.490, 0.441, 0.392, 0.342, 0.294, 0.245, 0.196 \text{MPa}$ , 出口  $0.103 \text{MPa}$

計算式  $T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$  此処に  $k=1.4$  (空気)

計算例:2分割の場合

圧力  $P_1=0.588\text{MPa}$ ,  $P_2=0.294\text{MPa}$ ,  $T_1=573\text{K}$

$$T_2 = (573) \left( \frac{0.294}{0.588} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 573 \times 0.5^{0.287} = 470\text{K}$$

圧力と温度  $P_2=0.294\text{MPa}$  温度  $T_2=470\text{K}$

$$T_2 = (470) \left( \frac{0.103}{0.284} \right)^{0.2857} = 348\text{K}$$

表5に以上の計算結果を纏めている.

Table5 断熱膨張時の圧力  $P$  の微小変化による空気  
温度の降下

圧力分割数(回) $i$	1	2	5	10
最初の入口温度 K	573	573	573	573
最後の出口温度 K	348	348	348	348

注 圧力の分割回数に関係なく,最後の出口の温度は等しい.

### 6.5 可逆断熱膨張変化によるガス(空気)温度降下のまとめ

ガス(空気)圧力  $0.588\text{MPa}$  より大気圧へ噴出する場合、1回で噴出降温する場合、圧力の式

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$
 を用いて計算した場合と

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1}$$
 を用いて計算した結果は等しい

更に、圧力分割計算を行った場合、分割数に関係なく、出口ガス(空気)温度は等しい.

従って、1回だけで、圧力噴射し、降温する方が良いと判断される.

以上の検討結果により、ガス(空気)状態式を用いた熱力学の計算値は最初と最後の状態値によって決定されるという熱力学の原則を立証する事になった.

## 7. 結言

### 7.1 Joule-Thomson 効果の検討

van der Waals の状態式を熱力学的に得られる Joule-Thomson 係数  $\mu$  式を用いて検討した結果、ノズル出口のガス(空気)温度は  $0$  以下となった.この  $\mu$  の値は空気温度  $280\text{K}(7)$  における実測値であり、今回の検討温度  $473 \sim 573\text{K}$  に対応する値ではない.

又、更にガス圧力などを適当に選び、出口ガス温度を上げれば、ごみ焼却炉の排ガス冷却に適用すればダイオキシン類の抑制効果も期待可能と考えている<sup>6)</sup>.然しながら、 $573\text{K}$ 以上の高温ガスを  $1.5 \sim 6$ 気圧まで昇圧させるには特殊設計のコンプレッサーが必要である.

### 7.2 可逆断熱膨張によるガス温度の降下

入口温度  $473\text{K}(200)$   $\sim$   $573\text{K}(300)$  で出口温度は  $287\text{K}(15)$   $\sim$   $408\text{K}(199)$  となり、前述のダイオキシン類抑制は可能であるが、先述の通り、高温ガスコンプレッサーの特殊設計が必要である.

### 参考文献

- 1) 谷下市松:工業熱力学 基礎編(第5版), 裳華房, pp. 56-57, 1963.
- 2) J.P. Joule and W. Thomson: Philosophical Magazine and Journal of Science, Volume 4, pp. 481-493, 1852.
- 3) 谷下市松:工業熱力学 基礎編(第5版), 裳華房, pp. 134-137, 1963.
- 4) 谷下市松:工業熱力学 基礎編(第5版), 裳華房, pp. 180-182, 1963.
- 5) 渡辺 啓: 演習化学熱力学, サイエンス社, p. 18, 1959.
- 6) 久保田英士: 焼却炉排ガスの急冷法および完全熱分解焼却法によるダイオキシン類の生成抑制に関する研究, 修士論文(放送大学大学院, 環境システム科学群), pp.5-22, 2005.