

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18354

研究課題名(和文) 総括反応モデルから脱却する詳細微粉炭反応モデルの構築

研究課題名(英文) Break-away from overall reaction model and development of detailed chemical reaction model for pulverized coal particles

研究代表者

松下 洋介 (Matsushita, Yohsuke)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80431534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：不均一反応と均一反応を伴う単一微粉炭チャー粒子周りの熱・物質移動解析を実施した。その結果、均一反応を考慮することでチャーの消費速度が増加することがわかった。これは粒子近傍で生じるCO酸化反応により酸素が消費されることでChar-O₂酸化反応が抑制されるものの、CO₂が生成し、高温場が形成されることでChar-CO₂ガス化反応が促進されるためである。さらに、種々のチャー粒子径、ガスの温度と組成に対して解析した結果を用いて、三次元微粉炭燃焼シミュレーションでは考慮することができない粒子近傍で生じる均一反応の影響を考慮した酸化反応とガス化反応を含む正味チャーの消費速度を推算可能なモデルを開発した。

研究成果の概要(英文)：Heat and mass transfer with heterogeneous as well as homogeneous reactions around a single particle of the pulverized coal char was numerically analyzed. As a result, the char consumption rate was found to increase with consideration of the CO oxidation reaction. This is, although the CO oxidation reaction which occurs in the vicinity of a particle inhibits Char-O₂ oxidation reaction because of oxygen consumption, it promotes the Char-CO₂ gasification reaction due to the CO₂ production and higher temperature field. Further, using the numerical results for various char particle diameters, gas temperatures, and compositions, the novel model which can estimate the net char consumption rate with not only oxidation but also gasification reactions considering the homogeneous reactions around a char particle which cannot be resolved in the three-dimensional pulverized coal combustion simulations.

研究分野：化学工学

キーワード：微粉炭 チャー 燃焼 ガス化 物質移動 熱移動 詳細化学反応 反応モデル

1. 研究開始当初の背景

CFDによる微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションは数多く発表されており[1],特に近年ではCO₂回収を目的としたOxy-fuel燃焼やガス化に関する報告が増えている[2].一般に,気体や液体を燃料とする燃焼シミュレーションでは,直接化学種の保存式を解かず,燃料と酸化剤の混合分率の保存式などを解くことで化学種の濃度や温度を求めるいわゆるFlamelet Modelに基づく燃焼モデルが広く採用されている.これは,考慮する化学種が増えると計算負荷が増加すること,化学反応が増えると計算が不安定になるためである.一方,Yamamoto et al. [3]の研究を除き,微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションでは直接化学種の保存式を解く方法が用いられている.これは,「揮発分と酸化剤」および「チャーと酸化剤」と燃料と酸化剤の関係が2つあることから複数の混合分率を定義しなければならず,Flamelet Tableが複雑になるため,また,チャーの酸化反応の時間スケールが他の均一反応と比較して大きいためである.そのため,微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションにおいて,詳細化学反応を取り扱うのは極めて困難である.詳細化学反応を考慮した微粉炭燃焼シミュレーションも報告されているが[4],微粉炭粒子の燃焼・ガス化反応場として重要であると微粉炭粒子周り近傍には総括反応が用いられている.

先に述べたとおり,一部の研究を除き,微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションの燃焼・ガス化反応モデルには総括反応モデルが用いられている.仮に均一反応に詳細化学反応を適用しても,不均一反応モデルに総括反応モデルを用いる限り,粒子近傍の詳細化学反応を考慮したとは言えない.申請者の知る限り,最も重要な領域と考えられる不均一反応が生じ,温度が上昇する微粉炭粒子近傍における詳細化学反応を考慮した微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションは報告されていない.これは,燃焼器の大きさがメートル・オーダーであるのに対し,微粉炭粒子がマイクロメートル・オーダーとスケールが大きく異なるためである.すなわち,微粉炭燃焼シミュレーションにEuler-Lagrange法が用いられ,微粉炭粒子周り近傍のモデル化が困難であるためである.

微粉炭粒子の揮発分放出速度を決定する重要なパラメータは粒子の昇温速度と温度,微粉炭チャー粒子の酸化反応速度を決定するパラメータは微粉炭粒子とガスの温度および酸化剤とガス化剤の分圧である.そこで,これらのパラメータに対して,単一微粉炭粒子周りの熱・物質移動解析を実施し,粒子周り近傍の均一反応を考慮した"見かけの"反応速度をデータベース化し,CFDによる微粉炭燃焼・ガス化解析を行う際にこのデータベースを参照することで,詳細化学反応を含む反応速度を推算する方法を考えた.

2. 研究の目的

本研究では,総括反応モデルから脱却し,微粉炭粒子の燃焼・ガス化反応場として重要である微粉炭粒子周り近傍の詳細化学反応を考慮する新たな詳細微粉炭反応モデルを構築する.この微粉炭反応モデルを用い,種々の酸化剤とガス化剤の分圧および反応温度条件下において,微粉炭チャー粒子の酸化反応とガス化反応を伴う微粉炭粒子周りの化学反応を検討するとともに,これらの相互作用を明示する.さらに,微粉炭粒子周りの詳細化学反応の結果をデータベース化し,CFDによる微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションに組み込むことで,微粉炭粒子周り近傍の詳細化学反応を考慮した微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションを実現する.

平成26~27年度の間,若手B「揮発分放出と不均一反応の半並発反応モデルの提案」において,微粉炭粒子周りの物質移動解析を実施し,揮発分放出過程がチャーの酸化反応に及ぼす影響を検討している.その結果,揮発分放出を考慮しない場合,律速段階によらず数値解は解析解とほぼ完全に一致し,物質移動解析の妥当性を示した.また,揮発分放出を考慮する場合,揮発分放出過程は酸化剤のチャー粒子表面への物質移動を阻害し,揮発分放出とチャーの酸化反応は"半"並発反応として生じることを明らかにした.さらに,粒子径,反応温度と酸化剤分圧によらず,阻害率($= 1 - (\text{阻害のあるチャーの酸化反応速度})/(\text{阻害のないチャーの酸化反応速度})$)を単純な関数で表現することに成功した.本研究では,この物質移動解析に熱移動,詳細化学反応と常微分方程式の解法を追加することで実施する.

本研究では,a)チャーの酸化・ガス化反応速度式を測定するとともに定式化する.これらを入力パラメータとし,b)微粉炭粒子周りの物質移動解析に熱移動解析,詳細化学反応機構と常微分方程式の解法を追加することで,粒子周りの均一反応に詳細化学反応を考慮した熱・物質移動解析を実施し,粒子周りで重要な反応を理解し,微粉炭粒子の燃焼を加速しうる条件を検討する.次に,c)種々の温度,酸化剤とガス化剤の分圧の条件下において,b)で開発した熱・物質移動解析を実施することで,粒子周りの均一反応として詳細化学反応を考慮した各化学種(52の化学種,252の化学反応を考慮予定)に対する"見かけ"の反応速度を算出し,これらのパラメータに対してデータベース化する.最後に,d) c)で構築したデータベースを参照しながら反応速度を決定する微粉炭燃焼シミュレーションを実施することで,モデルの妥当性を検討する.

微粉炭粒子の反応場として重要であると考えられる微粉炭粒子周りの反応に調整パラメータを含む総括反応を用いるのではなく,一切の調整パラメータを含まない詳細化学反応を用いる点に学術的な特色がある.ま

た、申請者の調べる限り、微粉炭粒子周りの詳細化学反応を考慮した CFD による微粉炭燃焼シミュレーションの報告がないことに加え、CFD では考慮困難な微粉炭粒子周りの詳細化学反応を事前にデータベース化する点が独創的であると考えられる。また、この粒子近傍に詳細化学反応を考慮するこのモデルの開発は、これまでの経験あるいは調整パラメータの入った総括反応モデルから脱却を意味する。このモデルを CFD による微粉炭燃焼シミュレーションに組み込み、ms オーダーの現象を正確に記述することで、解析の高度化を図る。このモデルを日本から世界に向けて発信することで、微粉炭燃焼モデルの新たなデファクト・スタンダード・モデルとして普及することを目指す。

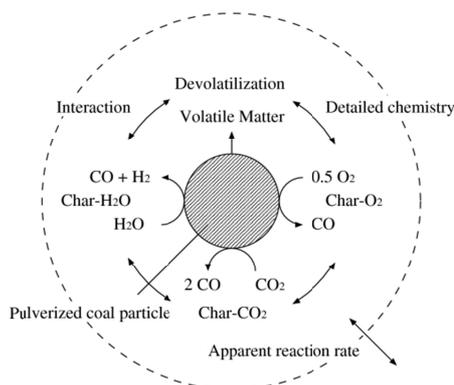


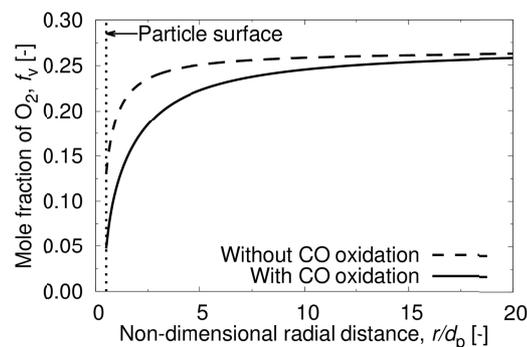
図 1 反応を伴うチャー粒子の概念図

3. 研究の方法

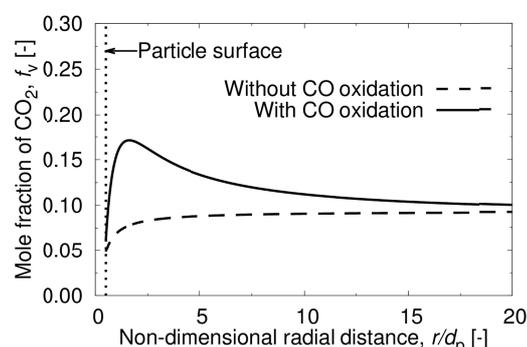
種々の粒子径を有する単一微粉炭チャー粒子を対象に、チャーの部分酸化反応、ガス化反応と均一反応を伴う粒子周りの熱・物質移動解析を実施した。常圧、種々の反応温度と酸化剤のモル分率条件において、均一反応を考慮しない場合とする場合の擬定常状態のチャーの正味の消費速度を評価することで、均一反応がチャーの正味の消費速度に及ぼす影響を検討した。なお、高温場を対象としているため、チャーの反応には部分酸化反応と Char-CO₂ ガス化反応を仮定し、外表面積に基づく反応モデルにより反応速度を推算した。

微粉炭粒子を完全な球であるとし、一次元球座標系を用いて粒径の 50 倍までを解析領域とし、対象とする粒子径によらず計算格子の大きさを 1 μm とした。なお、解析領域と計算格子の大きさが解析結果に影響を及ぼさないことを確認した。一次元球座標系において、スタッガード格子を用い、粒子表面にチャーの部分酸化反応と Char-CO₂ ガス化反応に関する生成項を有する連続の式、総括反応あるいは詳細化学反応による均一反応による生成項を有する化学種の保存式とエンタルピーの保存式を有限体積法に基づき離散化した。対流-拡散問題の離散化スキームにはべき乗法を用い、三重対角アルゴリズム

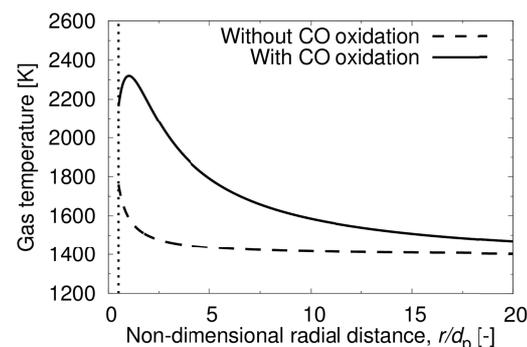
(TDMA)を用いて収束解が求められるまで反復計算を実施した。なお、均一反応に詳細化学反応を用いる場合、化学反応速度の算出には VODE を採用した。



(a) O₂ モル分率分布



(b) CO₂ モル分率分布



(c) 温度分布

図 2 粒子周りの O₂、CO₂ と温度分布

4. 研究成果

不均一反応と均一反応を伴う単一の微粉炭チャー粒子周りの熱・物質移動解析

粒子の粒径を 80 μm、沖合のガス温度を 1400 K とし、CO 酸化反応を考慮した場合および考慮しない場合について議論する。図 2 (a)および(b)に示した粒子近傍の O₂ および CO₂ のモル分率の分布において、粒子表面に着目すると、CO 酸化反応の考慮の有無によらず O₂ および CO₂ のモル分率が低下しており、チャーの酸化反応および CO₂ ガス化反応が進行したことがわかる。一方、気相に着目すると、CO 酸化反応を考慮した場合、考慮しない場合と比較して O₂ のモル分率が低く、

CO₂ のモル分率が高い．これは，CO 酸化反応により O₂ が消費されるとともに CO₂ が生成したためである．また，Fig. 2 (c) に示す粒子周りの温度分布に着目すると，CO 酸化反応を考慮した場合，CO 酸化反応に伴う発熱により粒子近傍のガス温度が著しく上昇したことがわかる．CO 酸化反応による粒子近傍の化学種のモル分率およびガス温度の変化は Gonzalo-Tirado et al. [5] の解析結果と定性的に一致しており，CO 酸化反応が粒子近傍のガス組成および温度分布に大きな影響を及ぼすことが示唆された．

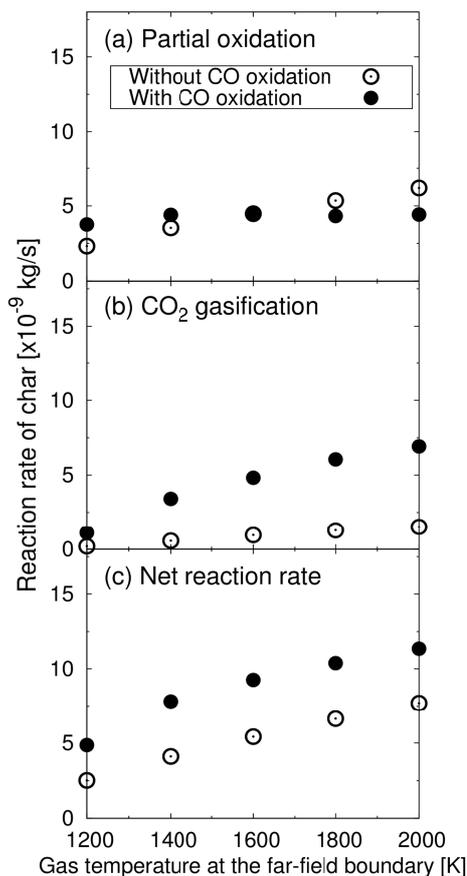


図3 温度に対するチャーの消費速度

図3 (a)–(c) に粒径を 80 μm とした場合のチャーの酸化反応速度，CO₂ によるガス化反応速度および正味の反応速度(チャーの消費速度)と沖合のガス温度の関係を示す．まず，チャーの酸化反応の変化に着目すると，CO 酸化反応を考慮しない場合，チャーの酸化反応速度は沖合のガス温度に対してほぼ線形に増加した．一方，CO 酸化反応を考慮した場合，沖合のガス温度に対するチャーの酸化反応速度の変化は小さい．そのため，沖合のガス温度が 1400 K 以下の場合，CO 酸化反応を考慮しない場合と比較して反応速度が大きいのにに対し，沖合のガス温度が 1800 K 以上の場合，その関係は逆転した．この原因について，チャーの酸化反応速度を決定する因子である粒子温度および粒子表面における O₂ のモル分率の二つの観点から考察する．粒子

温度はガス温度とともに上昇するため，反応速度を増加させる．一方，O₂ のモル分率はガス温度の上昇による CO 酸化反応の促進に伴って低下するため，その変化は反応速度を低下させる．したがって，任意の沖合のガス温度において CO 酸化反応がチャーの反応速度に及ぼす影響は，これらの二つの因子のバランスによって決定されると考える．そのため，前述したチャーの酸化反応速度とガス温度の関係から，ガス温度が比較的低い場合には粒子温度の上昇により酸化反応が促進される効果が大きいのにに対し，ガス温度が 1800 K 以上の場合には O₂ のモル分率の低下により反応が抑制されるようになったと考えられる．

表1 モデル・パラメータ

	パラメータ	値
	a_T	0.0683614
	b_T	0.0510949
	c_T	0.434212
O ₂	a_P	1.36966
	b_P	0.0155532
CO ₂	a_P	2.97976
	b_P	5.77351×10^{-5}

均一反応を伴う単一の微粉炭チャー粒子の真の反応速度のモデル化

実用的な燃料炉を対象としたいいわゆる CFD による三次元微粉炭燃焼シミュレーションでは，スケールの違いによりこれまで検討した微粉炭チャー粒子周りの均一反応を決して考慮することはできない．そこで，種々のチャーの粒子径，雰囲気ガスの温度と酸素のモル分率に対してこれまで述べた粒子周りの均一反応を含む解析を実施し，部分酸化反応とガス化反応によるチャーの正味の消費速度を求める．さらに，チャーの粒子径，雰囲気ガスの温度と酸素のモル分率とチャーの正味の消費速度を関連づけることで粒子周りの均一反応を含む真の反応速度を推算することができるモデルを提案する．

まず，均一反応を考慮したチャー粒子の真の反応速度 r_{true} を真の粒子の温度 $T_{p,\text{true}}$ と表面の酸化剤あるいはガス化剤の分圧 p_i から求める．

$$r_{\text{true}} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_{p,\text{true}}}\right) p_{i,\text{true}}^n S_P$$

ただし，真の粒子の温度 $T_{p,\text{true}}$ と表面の酸化剤あるいはガス化剤の分圧 $p_{i,\text{true}}$ は CFD から求めることはできないため，それぞれチャーの消費速度 Σr と真の粒子の温度 $T_{p,\text{true}}$ の関数として評価する．

$$\frac{1000}{T_{p,\text{true}}} = \frac{a_T}{\Sigma r \times 10^9 + b_T} + c_T$$

$$p_{i,\text{true}} = p_i - a_{p,i} b_{p,i}^{1000/T_P}$$

ここで， a_T ， b_T と c_T および $a_{p,i}$ と $b_{p,i}$ は表1に示すモデル・パラメータであり，単一のチャー粒子の計算のケース・スタディの結果をフ

フィッティングすることにより図 4 および図 5 に示すようにあらかじめ決定する。

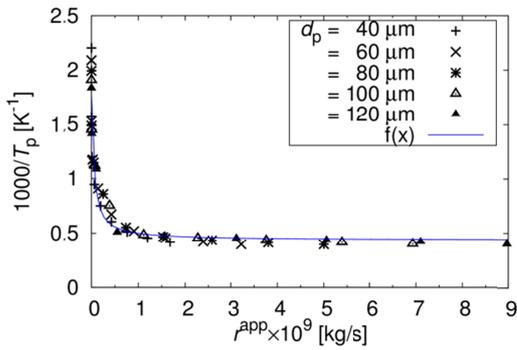
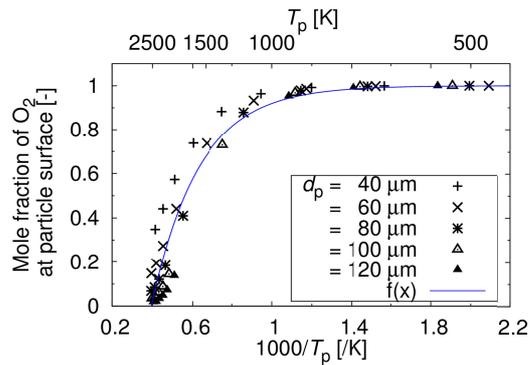
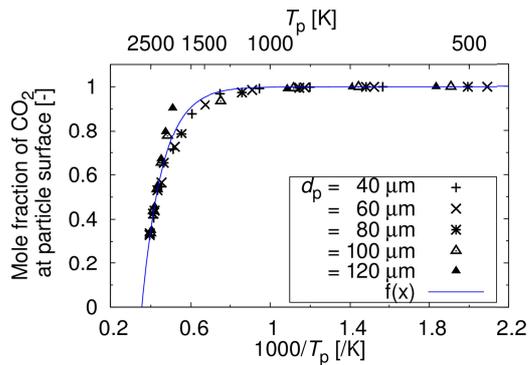


図 4 T_p に対するフィッティング結果



(a) $i = O_2$



(b) $i = CO_2$

図 5 p_i に対するフィッティング結果

典型的な微粉炭燃焼場を想定した条件において、これまでと同様に粒子周りの均一反応を考慮しない場合(Case 1)と考慮する場合(Case 2)のチャーの部分酸化反応、 CO_2 ガス化反応とこれらの和である正味チャーの反応速度を図 6 に示す。Case 2 では Case 1 と比較して酸化反応が早く生じ、酸化反応速度の最大値も大きい。CO の酸化反応を考慮することで、微粉炭チャー粒子表面の酸素のモル分率は低下するものの、その発熱反応によりチャー粒子は加熱される。特に反応初期ではこの加熱の影響が大きいので、酸化反応が早く生じていると考えられる。一方、反応後期ではチャー粒子の温度は高いものの、チャー粒子表面の酸素のモル分率が小さいため、 CO_2

ガス化反応速度が大きくなることで、チャーの消費速度が大きくなっていると考えられる。今回対象とした石炭では、本研究で提案した粒子周りの均一反応を考慮するモデルにより、反応を開始する時間が約半分、正味のチャーの消費速度がほぼ倍になる。そのため、粒子周りの均一反応はチャーの着火過程を予測する上で極めて重要である。

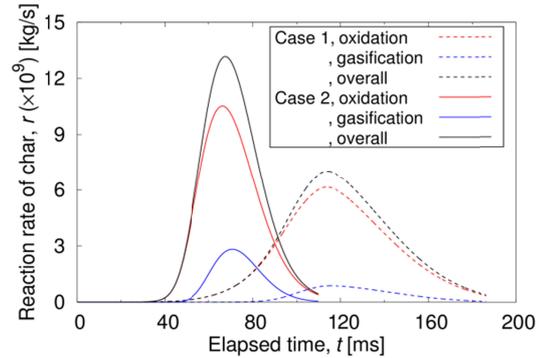


図 6 不均一反応速度の履歴

参考文献

- [1] H. Watanabe and M. Otaka, *Fuel*, **85**, 1935–1943 (2006)
- [2] C. Galletti et al., *Fuel*, **109**, 445–460 (2013)
- [3] J. Watanabe and K. Yamamoto, *Proceedings of the Combustion Institute*, **35(2)**, 2315–2322 (2015)
- [4] S. Ahn et al., International Conference on Numerical Combustion 2015, Avignon (2015)
- [5] C. Gonzalo-Tirado et al., *Combustion and Flame*, **161**, 1085–1095 (2014)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

1. Satoki Yokoi, Yoshiya Matsukawa, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Weeratunge Malalasekera, A Novel modified Boundary Condition of Velocity for Continuity Equation as an Equation for Pressure Correction in Case of with Non-uniform Density Distribution at Outlet Boundary Plane, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Accepted
2. Yohsuke Matsushita, Tomoyuki Katayama, Tatsuya Soma, Shota Akaotsu, Yasuhiro Saito, Hideyuki Aoki, Efficient Communication Strategy in Parallel Computation Based on Domain Partitioning, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **51(1)**, 79–82 (2018)
3. Shota Akaotsu, Junichi Tanimoto, Tatsuya Soma, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki and Akinori Muraio, Oxidation

Reactivity of Char Produced in a Pilot-Scale Blowpipe: Effect of the Heating Rate during Pyrolysis, *Energy & Fuels*, **31(10)**, 10760–10767 (2017)

4. Yohsuke Matsushita, Shota Akaotsu, Satoki Yokoi, Yasuhiro Saito, Hideyuki Aoki, An Approximate Method for the Computation of Wall Temperature Using Thermal Equilibrium and Fluid Temperatures from the Enthalpy and Mole Fraction, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **50(2)**, 111–114 (2017)
5. Shota Akaotsu, Junichi Tanimoto, Tatsuya Soma, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Akinori Muraio, Development of semi-parallel reaction model of devolatilization and heterogeneous reaction for pulverized coal particles, *Fuel Processing Technology*, **158**, 104–114 (2017)

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 赤尾津翔大, 谷本惇一, 相馬達哉, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, 村尾明紀, 微粉炭を対象とした揮発分放出と不均一反応の半並発反応モデルの開発, 化学工学会第 83 年会(化学工学会粒子・流体プロセス部会セミナー), 大阪, 3 月 13–15 日 (2018)
2. 石母田健悟, 赤尾津翔大, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, O₂/CO₂系を対象とした微粉炭チャーの燃焼時における気相反応の影響の数値シミュレーション, 化学工学会第 83 年会, 大阪, 3 月 13–15 日 (2018)
3. 赤尾津翔大, 石母田健悟, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, 村尾明紀, 野澤創平, 高炉ブローパイプ内における褐炭の燃焼・ガス化シミュレーション, 第 55 回燃焼シンポジウム, 富山, 11 月 13–15 日 (2017)
4. 松下洋介, 微粉炭燃焼シミュレーションの新たな展開, 第 26 回日本エネルギー学会大会, 名古屋, 8 月 1–2 日 (2017)
5. 赤尾津翔大, 石母田健悟, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, 野澤創平, 村尾明紀, 異なる炭種を吹き込む場合の高炉のブローパイプ内における微粉炭の燃焼解析, 第 26 回日本エネルギー学会大会, 名古屋, 8 月 1–2 日 (2017)
6. 石母田健悟, 赤尾津翔大, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, 総括反応により気相反応を考慮した単一微粉炭チャー粒子周りの熱・物質移動解析, 第 54 回日本伝熱シンポジウム, 大宮, 5 月 24–26 日(2017)
7. 石母田健悟, 赤尾津翔大, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之, 総括反応に基づく単一微粉炭チャー粒子周りの燃焼シミュレーション -CO 酸化反応の影響-, 第 17 回日本伝熱学会学生発表会, 仙台, 5 月 13 日 (2017)

8. S. Akaotsu, K. Ishimoda, T. Soma, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, A. Muraio, Evaluation of Semi-Parallel Reaction Model of Devolatilization and Heterogeneous Reaction in the CFD for Pulverized Coal Combustion, ECM2017.0082, 8th European Combustion Meeting (ECM 2017), Dubrovnik, Croatia, April 18–21 (2017)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

1. 石母田健悟, 松下洋介, 青木秀之, 赤尾津翔大, 齋藤泰洋, 微粉炭チャーの反応過程における気相反応の影響, 日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 191 回委員会, 東京, 12 月 7–8 日 (2017)
2. 松下洋介, 微粉炭燃焼の新たなモデリング, 日本鉄鋼協会「資源環境調和型焼結技術創成」研究会 第 2 回研究会(招待講演), 加古川, 9 月 26 日 (2017)

6. 研究組織

(1)研究代表者

松下 洋介 (MATSUSHITA, Yohsuke)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80431534

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし