

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 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：2014～2015

課題番号：26820415

研究課題名(和文)揮発分放出と不均一反応の半並発反応モデルの提案

研究課題名(英文)Development of semi-parallel reaction model for devolatilization and heterogeneous reaction

研究代表者

松下 洋介(Matsushita, Yohsuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80431534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、揮発分放出と部分酸化反応を伴う微粉炭チャー粒子周りの物質移動解析を実施し、揮発分放出が微粉炭チャー粒子表面への酸化剤の物質移動に及ぼす影響を検討した。その結果、揮発分放出により生じる対流が酸化剤の物質移動を阻害するものの、揮発分放出過程において微粉炭チャー粒子表面の酸化剤濃度はゼロとはならないことがわかった。種々の条件においてケーススタディを実施し、種々の反応温度、酸化剤濃度と粒子径に対して炭種に依存するモデルパラメータ1つのみで揮発分放出がチャー粒子表面への酸化剤の物質移動を阻害する影響をモデル化し、揮発分放出とチャーの部分酸化反応が"半"並発で進行することを表現した。

研究成果の概要(英文)：Mass transfer analysis around a single pulverized coal particle with devolatilization and partial oxidation reaction of char was performed to investigate the effect of devolatilization process on mass transfer of oxidant to surface of pulverized coal particle. As a result, it was found that concentration of oxidant on surface of pulverized coal particle did not become zero during devolatilization process though the convection generated by devolatilization inhibited mass transfer of oxidant to surface of pulverized coal particle. Case study with various conditions led the novel model with only one model parameter determined by coal kind, which could describe the effect of the inhibition of mass transfer of oxidant to surface of pulverized coal particle by devolatilization process. The model successfully reproduced that devolatilization process and partial oxidation reaction of char progressed with semi-parallel mode.

研究分野：化学工学

キーワード：数値解析 物質移動 微粉炭 チャー 揮発分 酸化反応 酸化剤 単一粒子

1. 研究開始当初の背景

微粉炭粒子の燃焼やガス化の研究は数十年前から各国で盛んに行われている。近年、石炭火力の高効率化を目指した噴流床ガス化炉や還元材比低減のための高炉ブローパイプ内微粉炭の高濃度化など、プロセスの新規開発や改良のための研究が活発に行われている。例えば、揮発分放出速度は昇温速度に大きく依存するため、種々の昇温速度に対する活性化エネルギーと頻度因子をデータベース化し、粒子が受ける昇温速度に応じて揮発分放出速度を決定する TDP (Tabulated Devolatilization Process) モデルが提案されている[1]。また、CO₂とH₂O ガス化が同時に生じる場合、見かけの反応速度はこれら2つのガス化反応の和より小さくなり、CO₂とH₂O どちらかあるいは両方に対して活性を示す種々の活性点の存在が示唆されている[2]。また、これらのモデルを組み込んだ CFD による微粉炭燃焼・ガス化シミュレーションが行われている[3]。しかしながら、いずれの報告も揮発分放出と酸化剤とチャー粒子の酸化反応を独立してモデル化している。すなわち、揮発分放出とチャー粒子の不均一反応が逐次反応あるいは並発反応として取り扱われている。

揮発分放出を完了した微粉炭チャー粒子の総括(見かけ)の酸化反応速度は、反応温度の増加に伴い、酸化剤とチャー粒子の化学反応速度、酸化剤のチャー粒子内拡散速度、酸化剤のチャー粒子表面への物質移動速度にそれぞれ支配されることが知られている。発電用ボイラ、噴流床ガス化炉や高炉ブローパイプ内は非常に高温であるため、チャー粒子表面への酸化剤の物質移動速度に支配される場合が多い。報告者は、調べる限り Mulcahy and Smith [4]の提案する半解析解が酸化反応を伴うチャー粒子表面への酸化剤の物質移動速度を導出する上で最も仮定が少なく正確であると考えた。しかしながら、半解析解の導出過程でいくつかの境界条件や仮定を用いるため、半解析解の正確さは未知であった。そこで、報告者は半解析解の導出とは全く異なる方法である数値解を用いて、酸化反応を伴うチャー粒子表面への酸化剤の物質移動速度を計算し、半解析解と比較した。その結果、数値解と半解析解による酸化剤の物質移動速度はほぼ完全に一致し、半解析解の妥当性を示した[5]。さらに、チャー粒子表面への酸化剤の物質移動として、酸化剤の拡散に加え、酸化反応の生成物の発生により生じる対流が酸化剤の物質移動を阻害する影響を検討した。その結果、典型的な微粉炭燃焼条件において、この対流が酸化剤の物質移動を最大 10%程度阻害すると定量的に示し、学会から評価を得た(平成 22 年度日本エネルギー学会奨励賞)。また、空気燃焼場におけるこの検討を Oxy-fuel (O₂/CO₂)燃焼場へ展開している[6]。

2. 研究の目的

これまでの報告者の検討では、問題を単純化するため、揮発分放出を完了したチャー粒子を対象とした。単位時間あたりのガス発生量に着目すると、一般に酸化反応は揮発分放出よりも非常に小さいと考えることができる。そのため、これまでの検討から揮発分放出が酸化剤とチャー粒子の反応を阻害すると予想される。しかしながら、揮発分放出と微粉炭チャーの酸化反応を独立していると考え、モデル化するのが一般的であり、この従来モデルでは揮発分放出と酸化剤とチャー粒子の反応を連成することはできない。そこで、本研究では揮発分放出および酸化剤とチャー粒子の相互作用を検討し、この相互作用を表現可能な連成反応モデルを提案する。

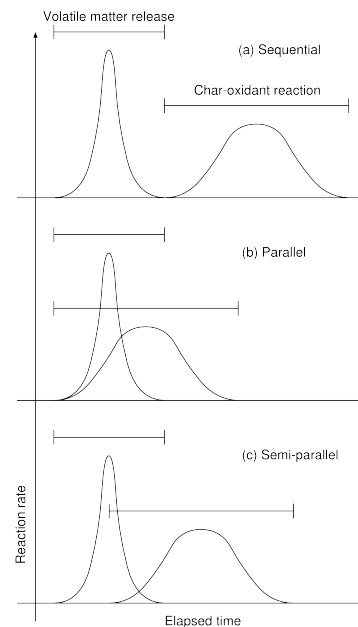


図1 揮発分放出と部分酸化反応速度の概念図

(a)揮発分放出および酸化剤とチャー粒子の酸化反応が逐次反応で起こるとする場合、揮発分が粒子近傍で燃焼することで粒子が加熱されているにもかかわらず、酸化剤とチャー粒子の酸化反応が生じないのは不自然である。(b)揮発分放出とチャー粒子の酸化反応が同時に進行する並発反応モデルは一見妥当であるが、揮発分放出により生じる対流が酸化剤の微粉炭粒子表面への物質移動を阻害することが報告者の過去の検討から類推される。しかしながら、CFD (Computational Fluid Dynamics)による微粉炭燃焼・ガス化解析では、揮発分放出とチャー粒子の不均一反応を独立して取り扱うため、このチャー粒子表面への酸化剤の物質移動の阻害を考慮していない。実際は、(c)揮発分放出速度が大きい場合、揮発分の発生により生じる対流が酸化剤のチャー粒子表面への物質移動を阻害し、揮発分放出が完了に近づき、その速度が小さくなることで、酸化剤とチャー粒子の反

応が大きくなる，半並発反応を示すと考えられる．そこで，本研究ではこれまで独立して取り扱われている微粉炭粒子の揮発分放出および酸化剤のチャー粒子の反応の相互作用を検討し，この相互作用を表現可能な連成反応モデルを提案する．

3. 研究の方法

種々の粒子径を有する単一微粉炭粒子を対象に，揮発分放出とチャーの部分酸化反応を伴う粒子周りの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，揮発分の放出がない場合とある場合の擬定常状態のチャーの部分酸化反応速度を評価することで，揮発分放出が酸化剤の粒子表面への物質移動に及ぼす影響を検討した．

FLASHCHAIN[®]に基づくPC Coal Lab[®]を用いて，揮発分をCO, CO₂, H₂O, HCN, CH₄, C₂H₂とTarであるとし，それぞれの放出速度を一次の反応モデルで表現した．また，本研究では，高温場を対象としているため，チャーの酸化反応には部分酸化反応を仮定し，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，粒子表面に揮発分放出とチャーの部分酸化反応に関する生成項を有する連続の式と化学種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．

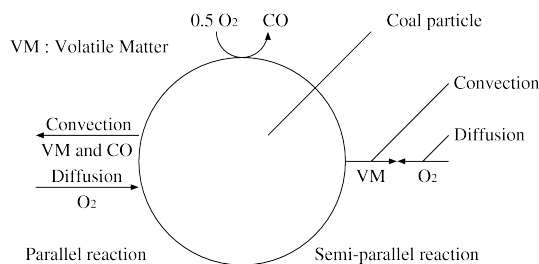


図2 単一微粉炭粒子の反応の概念図

4. 研究成果

揮発分放出が酸化剤の物質移動に及ぼす影響を検討するため，種々の粒子径の微粉炭粒子を対象に種々の反応温度と酸化剤のモル分率条件下において擬定常状態を仮定した粒子周り物質移動解析を実施した．結果の一例として，図3に粒子径50 μmの微粉炭粒子を対象に反応温度1400 K，酸化剤のモル分

率を0.1あるいは0.2とした場合の粒子周りの酸化剤のモル分率分布を示す．揮発分放出がない場合，酸化剤のモル分率によらず，遠方から粒子表面までの酸化剤のモル分率はほぼ一定であるのに対し，揮発分放出がある場合，酸化剤のモル分率は粒子表面で減少している．そのため，揮発分の放出により，チャー粒子表面への酸化剤の物質移動が阻害され，チャー粒子表面のいける酸化剤のモル分率が減少し，チャーの部分酸化反応速度が減少することを意味する．

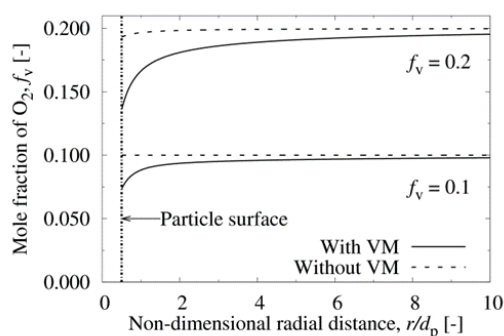


図3 粒子周りの酸化剤モル分率分布

図4に粒子径50 μmの微粉炭粒子を対象に反応温度2000 K，酸化剤のモル分率を0.2とした場合の粒子周りの酸化剤のモル分率分布を示す．1400 Kの場合と異なり，酸化剤のモル分率が粒子表面で急激に減少している．これは，反応温度が高いため，揮発分の放出速度が指数関数で増加するのに対し，後述のとおり，チャーの部分酸化反応が酸化剤のチャー粒子表面への物質移動律速となり，物質移動速度が酸化剤の1.75乗でしか増加しないためである(一般に，拡散係数は温度1.75乗に比例して増加する)．そのため，反応温度が高くなると，揮発分放出がチャー粒子表面への酸化剤の物質移動を阻害する影響が大きくなる．

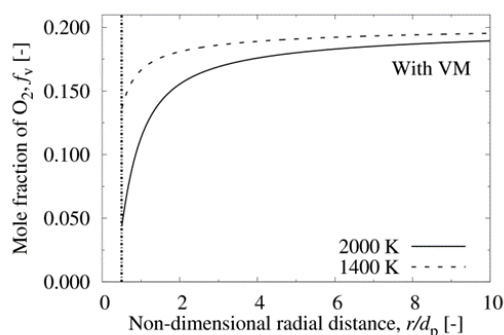
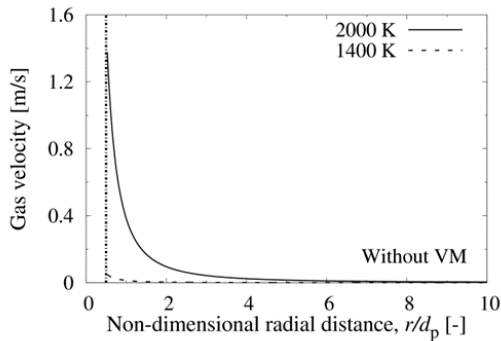


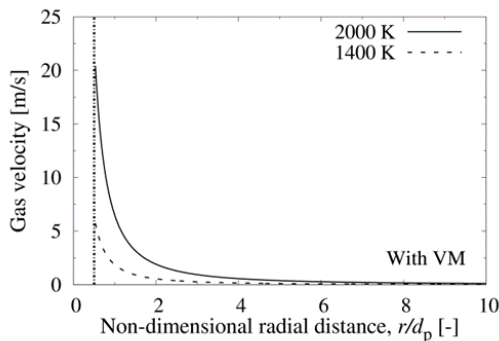
図4 粒子周りの酸化剤のモル分率分布

図5に粒子径50 μmの微粉炭粒子を対象に揮発分放出がない場合とある場合の反応温度1400 Kと2000 K，酸化剤のモル分率0.2における粒子周りのガス速度の分布を示す．揮発分放出がない場合，ガス速度は反応温度

が 1400 K の場合 0.1 m/s 以下、2000 K の場合、1.4 m/s 程度である。これはチャーの部分酸化反応の生成物が発生することにより生じる対流によるものである。一方、揮発分放出がある場合、ガス速度は反応温度が 1400 K の場合、5 m/s 程度、2000 K の場合 20 m/s 程度と大きい。これは、チャーの部分酸化反応の生成物が発生に加えて揮発分放出により生じる対流によるものである。



(a) without devolatilization



(b) with devolatilization

図 5 粒子周りのガスの速度分布

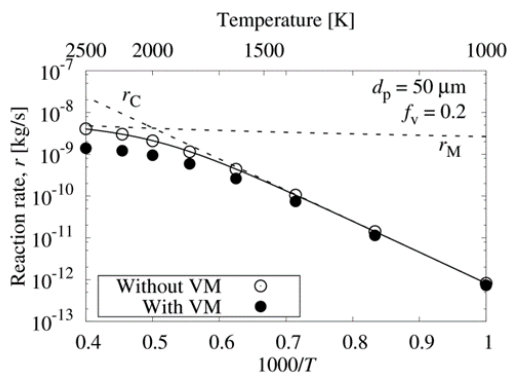


図 6 部分酸化反応のアレニウスプロット

図 6 に粒子径 50 μm の微粉炭粒子を対象に揮発分放出がない場合とある場合のチャーの部分酸化反応速度のアレニウスプロットを示す。ここで、実線は揮発分放出がない場合の解析解、ポイントが本研究の物質移動解析の数値解である。揮発分放出がない場合、

チャーの部分酸化反応の数値解は解析解とほぼ完全に一致し、数値解の妥当性が示されている。また、揮発分放出がある場合のチャーの部分酸化反応速度はない場合の反応速度と比較して反応温度が高いほど小さい。この傾向は特にチャーの部分酸化反応がチャー粒子表面への酸化剤の物質移動律速の領域で顕著である。

図 7 に粒子径 50 μm (再掲載) と 100 μm の微粉炭粒子を対象に揮発分放出がない場合とある場合のチャーの部分酸化反応速度のアレニウスプロットを示す。粒子径が 100 μm の場合、粒子径が 50 μm の場合と同様に揮発分放出がある場合のチャーの部分酸化反応速度は揮発分放出がない場合の反応速度と比較して反応温度が高いほど小さい。特に、チャーの部分酸化反応速度は反応温度の増加に伴い増加するのではなく、極大値を示している。これは、図 4 の考察で述べたとおり、揮発分の放出速度が指数関数で増加するのに対し、前述のとおり、チャーの部分酸化反応が酸化剤のチャー粒子表面への物質移動律速となり、物質移動速度が酸化剤の 1.75 乗でしか増加しないためである。

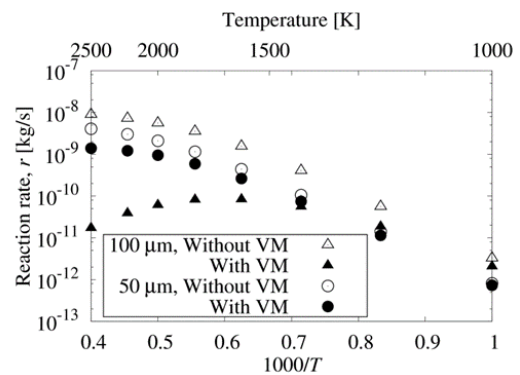


図 7 部分酸化反応のアレニウスプロット

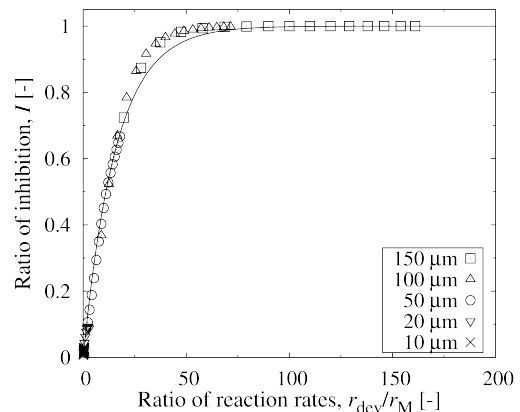


図 8 反応速度の比に対する阻害率

図 8 に種々の粒子径 10-150 μm の微粉炭粒子を対象に種々の反応温度と酸化剤のモル分率において物質移動解析により算出した(酸化剤の物質移動速度)/(揮発分放出速度)に対する阻害率およびこれらを対象に下式を

用いてフィッティングした結果をまとめて示す。ここで、阻害率は揮発分放出がある場合のチャーの部分酸化反応速度をない場合の反応速度で除し、1 から差し引いた変数であり、阻害がない場合に 0，ある場合に 1 となるように定義した。

$$I = 1 - C^{r_{VM}/r_M}$$

阻害率は粒子径，反応温度と酸化剤のモル分率によらず，反応速度の比の増加に伴い増加して 1 に漸近し，上式で $C = 0.939$ として良好に表現されている。

上式を用いて揮発分放出による酸化剤の物質移動の阻害の影響を考慮する場合あるいはしない場合について簡易的な微粉炭燃焼シミュレーションを実施した。図 9 に昇温開始直後の揮発分放出速度とチャーの部分酸化反応速度を示す。揮発分放出が完了する前にチャーの部分酸化反応が開始していることから，これらは逐次反応ではないことがわかる。また，揮発分放出による酸化剤の物質移動の阻害の影響を考慮する場合，しない場合と比較してチャーの部分酸化反応速度が若干低下している。そのため，揮発分放出は酸化剤の物質移動を阻害し，揮発分放出とチャーの部分酸化反応は独立した並発反応ではなく，“半”並発反応で進行すると考えられる。

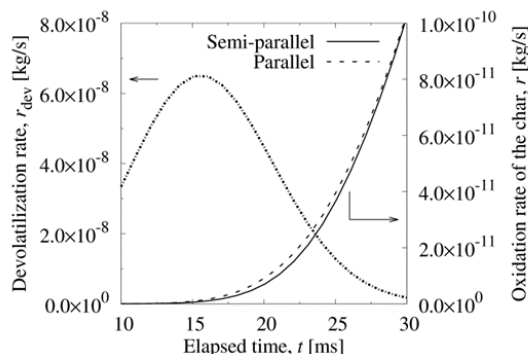


図 9 反応初期の反応速度の履歴

参考文献

- [1] 橋本ら，電力中央研究所報告書，M10003 (2010)
- [2] Umemoto et al., Fuel, 103, pp. 14-21 (2013)
- [3] Watanabe et al., Fuel, 85, pp. 1935-1943 (2006)
- [4] Mulcahy and Smith, Rev. Pure and Appl. Chem., 19, 81-108 (1969)
- [5] Matsushita et al., ECM2009, P811420 (2009)
- [6] 金，松下ら，化学工学論文集，38(6), pp. 384-390 (2012)

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 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 赤尾津翔大, 松下洋介, 青木秀之, 谷本惇一, 相馬達哉, 齋藤泰洋, 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, 日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 187 回委員会, 東京大学(東京), 12 月 3-4 日 (2015)
2. Shota Akaotsu, Junichi Tanimoto, Tatsuya Soma, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Akinori Muraio, Numerical Investigation of Effect of Devolatilization Process on Mass Transfer of Oxidant to a Pulverized Coal Particle -Effect of Coal Type and Particle Diameter-, International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T2015), Paper no. 3127372, Melbourne, Australia, September 27-October 01 (2015)
3. 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, 揮発分放出過程が微粉炭粒子表面への酸化剤の物質移動に及ぼす影響の数値解析的検討 -雰囲気温度の影響-, 第 52 回日本伝熱シンポジウム, 福岡国際会議場(福岡), 6 月 3-5 日 (2015)
4. 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, 揮発分放出と酸化反応を伴う単一微粉炭粒子周りの物質移動解析, 第 15 回日本伝熱学会東北支部学生発表会, 東北大学(仙台), 5 月 9 日 (2015)

〔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. 赤尾津翔大, 松下洋介, 青木秀之, 谷本惇一, 相馬達哉, 齋藤泰洋, 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, 日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 187 回委員会, 研究発表奨励賞, 12 月 3 日 (2015)

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし