

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

酸素噴流による高温 CO-H₂ 混合ガス燃焼の数値解析Numerical Simulation of High Temperature Combustion in CO-H₂ Mixture with O₂ Jet奥山 悟郎^{1*,2}・山本 和弘¹・林 直樹¹・山下 博史¹OKUYAMA, Goro^{1*,2}, YAMAMOTO, Kazuhiro¹, HAYASHI, Naoki¹, and YAMASHITA, Hiroshi¹¹ 名古屋大学 大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan² JFE スチール株式会社 スチール研究所 〒260-0835 千葉市中央区川崎町1
JFE Steel, 1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba 260-0835, Japan

2010年4月8日受付; 2010年6月15日受理 / Received 8 April, 2010; Accepted 15 June, 2010

Abstract : In this study, numerical simulation of high temperature combustion in CO-H₂ mixture with oxygen jet has been conducted to consider post combustion in a converter for steel making process. In the numerical model, a coaxial flow diffusion flame was simulated, and the flammability characteristics and flame structure were examined. The influence of H₂ content in the mixture and the reaction mechanism of the combustion were discussed. When H₂ content in the mixture is high, the position of the highest temperature moves more upstream, and consumption of the oxygen is promoted. The total heat release rate in the combustion region becomes the maximum when H₂ content in the mixture is 2 % in volume. When the molar hydrogen concentration is over 20% in CO-H₂ mixture, CO₂ is decomposed around the edge of combustion zone, where the endothermic reaction occurs. Resultantly, the temperature in the downstream region is reduced. In the CO-H₂ combustion, water vapor is also decomposed by the shift reaction of $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Key Words : Numerical Analysis, Jet Flame, Diffusion Flame, High Temperature Combustion

1. 緒言

製鉄所において高炉から出た溶銑は、転炉内で不純物元素(C, Pなど)を酸化除去され、高品位の溶鋼に精錬される。一般的に転炉では、上吹き酸素ジェットを溶銑表面に吹き付け、溶銑中の炭素と反応させることで、溶銑の脱炭処理を実施する。その際、炉内で発生する高温のCOガスの一部は上吹き酸素ジェットと反応してCO₂となる。この燃焼を二次燃焼と呼ぶが、転炉精錬での重要な熱源となっており、高い二次燃焼率が得られるノズルの開発などが行われている[1,2]。また、近年ではCO₂発生量低減のため、転炉でのスクラップ溶解がさかんに実施されている。炉内への熱供給量を増大する必要があるため、二次燃焼率の増大が重要な課題となっている。

二次燃焼を効率的に向上させるためには、ノズルから吹き込んだ酸素の流動やCOとの反応挙動の解析が重要となる。しかしながら、炉内で生成されるガスはCOとCO₂だけではない。熱源として添加される石炭やコークスからの

水素を含む揮発成分や副原料に含まれる水分などがあり、それらにより二次燃焼挙動が大きく変化する。特に炉内のH₂濃度が高い場合は、二次燃焼が低下することが知られているが[3-5]、転炉内部の各化学種の濃度を計測し、反応を詳細に検討することは難しい。

そこで、数値解析により転炉内の二次燃焼挙動が検討されている。ただし、それらの大部分は反応速度を無限大として、CO-CO₂-O₂の平衡を仮定したものや火炎面モデルに基づいた研究がほとんどである[3,6-8]。一方、有限反応速度モデルを用いて炉内の二次燃焼挙動を検討した解析例も存在する[9]。山本らは、有限反応速度モデルおよび火炎面モデルを用いて転炉内のCOの燃焼反応を検討し、両者の燃焼挙動が大きく異なることを示している。ただし、一段の反応モデルを用いており、また、転炉内に存在するH₂の影響を考慮していない[10]。

COとH₂を主成分とする燃料混合気の燃焼に関しては、従来から多くの研究例があるものの[11-16]、転炉内のような高温のCO-H₂ガス雰囲気中に吹き込まれる純O₂ガスによるCO-H₂ガスの燃焼挙動についての研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、転炉内の二次燃焼を想定

* Corresponding author. E-mail: g-okuyama@jfe-steel.co.jp

して，高温の CO-H₂ 混合ガスと酸素の燃焼場の数値解析を行った．対象とした火炎は同軸流拡散火炎であり，燃焼特性や火炎構造を調べ，混合ガス中の H₂ 濃度の影響や反応機構について検討した．

NOMENCLATURE

c_p	specific heat at constant pressure
D_i	diffusion coefficient of species i
g	gravitational acceleration
h_i	enthalpy of species i
m_i	molecular weight of species i
p	pressure
R^0	universal gas constant
u	velocity
T	temperature
w_i	mass production rate of species i
Y_i	mass fraction of species i
λ	thermal conductivity
ρ	density

2. 解析モデルと計算方法

今回は転炉内の二次燃焼を想定して，酸素噴流と高温 CO-H₂ ガスの燃焼場を検討した．ただし，計算負荷を軽減するため，Fig.1 に示すような小さい計算領域を用いた．解析は二次元軸対称とし，酸素ノズル出口の中心を座標の原点とし，半径方向に r 軸，高さ方向に z 軸とした．中央部のノズルから 300 K の酸素を，ノズル管内境界から平均速度 6 m/s のポアズイユ流れの速度分布で噴射し，またその周囲から燃料として 1873 K の CO-H₂ の混合ガスを一様な

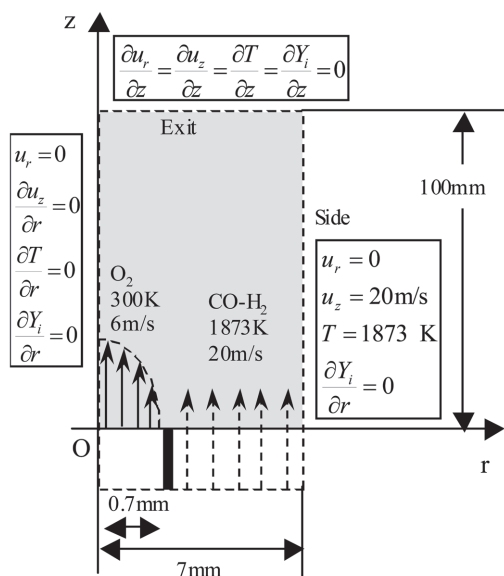


Fig.1 Computational domain

速度 20 m/s で噴出させる．また，CO-H₂ 混合ガスの H₂ 濃度は体積分率で 0 から 20 % とした．

境界条件は r 軸に軸対称境界，出口は自由流境界，側面では z 方向流速 20 m/s，温度 1873 K，化学種成分の濃度勾配を 0 とした．

支配方程式は式 (1)～(5) に示す，連続の式，ナビエ・ストークス方程式，エネルギー方程式，各化学種の保存式および理想気体の状態方程式である．

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) + \nabla \cdot (P) + \rho g = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) - \nabla \cdot (\rho D_i \nabla Y_i) - w_i = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} T) - \frac{1}{c_p} \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \\ + \frac{1}{c_p} \sum_i h_i w_i - \frac{\rho}{c_p} \sum_i (c_{p,i} D_i \nabla Y_i \cdot \nabla T) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$p = \rho R^0 T \sum_i \frac{Y_i}{m_i} \quad (5)$$

ここで， ρ は密度， T は温度， c_p は定圧比熱， λ は熱伝導率， Y_i ， D_i ， h_i ， w_i はそれぞれ成分 i の質量分率，拡散係数，比エンタルピー，質量生成速度を示す．また，化学種の保存式において Soret 効果 (熱拡散)，圧力拡散は無視し，エネルギー保存式において Dufour 効果，輻射，粘性散逸および圧力仕事 Dp/Dt を無視した．

これらの支配方程式を有限体積法により離散化した．対流項には一次風上差分法，時間展開には一次陰解法を適用した．比熱などの物性値は JANAF table の値を参考にし，輸送係数については Smooke らの Simplified Transport Model を用いた [17,18]．また，化学反応機構には，Saxen らの 11 成分，30 反応を考慮した CO-H₂ の詳細反応機構 [19] を用いた．

本計算では非定常計算を行っているが，十分に長い時間経過すると，全ての計算条件において定常状態になることを確認している．そこで，定常状態の計算結果をもとに議論することにした．

3. 実験結果および考察

3.1. 火炎構造

Fig.2 に周囲流の CO-H₂ の混合ガス中における CO と H₂ の体積分率が，それぞれ 98.8 % と 0.2 %，98.0 % と 2.0 % および 80 % と 20 % のときに得られた温度分布を示す．これらを比較すると，周囲流の H₂ 濃度が高いほど，温度が最大となる z 方向位置が上流側に移動し，最高温度 (火炎

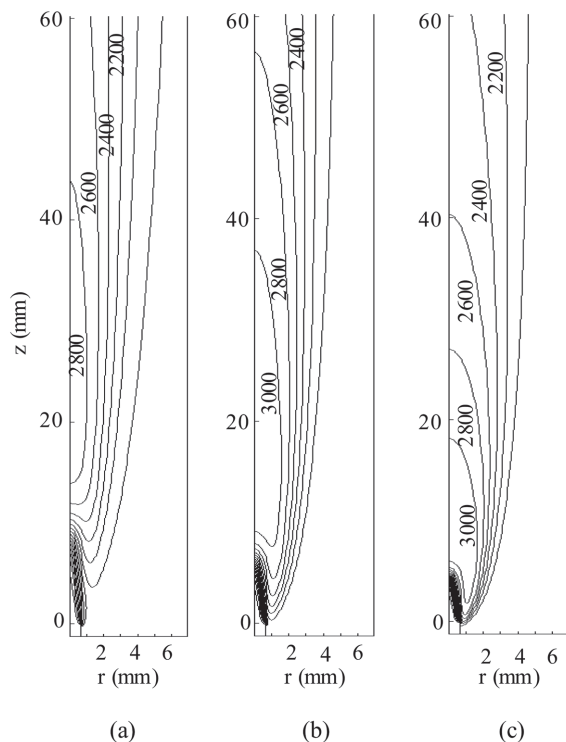


Fig.2 Temperature distributions of (a) CO 99.8% - H₂ 0.2%, (b) CO 98% - H₂ 2% and (c) CO 80% - H₂ 20%

温度)が増加することがわかった。これは、燃焼初期において H₂ により燃焼が促進した結果であると思われる。また、最高温度を示した位置は、周囲流の H₂ 濃度が低い場合は中心軸近傍に存在し、H₂ 濃度が高くなると酸素噴流の外側に移動することがわかった。また場の最高温度は、H₂ 濃度が 0.2% では 2800 K であり、H₂ 濃度が 2% 以上となると 3000 K 以上になった。ただし、H₂ 濃度が 2% と 20% で比較すると、H₂ 濃度が高くなるほど同じ温度を示す位置がより上流に移動していた。すなわち、H₂ 濃度が高いほど最高温度に達した後の温度低下が顕著であった。

Fig.3a に中心軸上の温度分布、Fig.3b に温度の軸方向の変化率 (dT/dz) を示す。Fig.2 で示したように、周囲流中の H₂ 濃度が高いほど、上流部の温度が高いことがわかる。また、Fig.3b の $z > 40$ mm の領域では、いずれの場合も既燃ガスの温度変化が $-10 \sim -5$ K/mm となった。ただし、H₂ 濃度が 20% の場合では、 $z = 20$ mm 付近の領域での温度変化が -20 K/mm となり、他の条件と比較して温度低下がより顕著であった。

Fig.4 に O₂ の質量分率分布を示す。周囲流中の H₂ 濃度が高い場合は、O₂ の消費が早くなっており、H₂ により燃焼が促進されることがわかった。また Fig.3a と比較することにより、酸素が消費される位置で温度が最大となっていることがわかった。

Fig.5 に CO₂ の質量分率分布を示す。Fig.5 から、周囲流中の H₂ 濃度が低い場合は、CO₂ が最大となる位置が中心軸上に存在するが、H₂ 濃度が高くなると O₂ 噴流の外側に

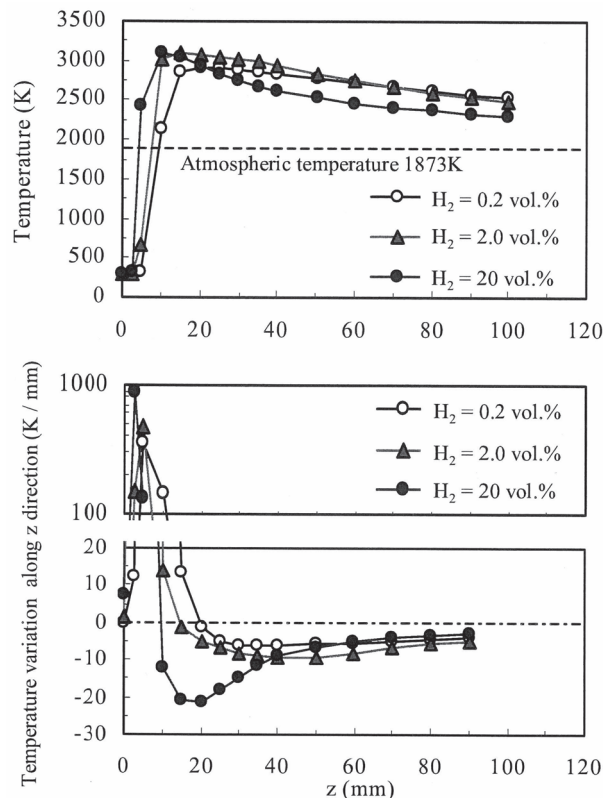


Fig.3 Distributions of a) temperature and b) temperature variation along z direction at $r = 0$ mm

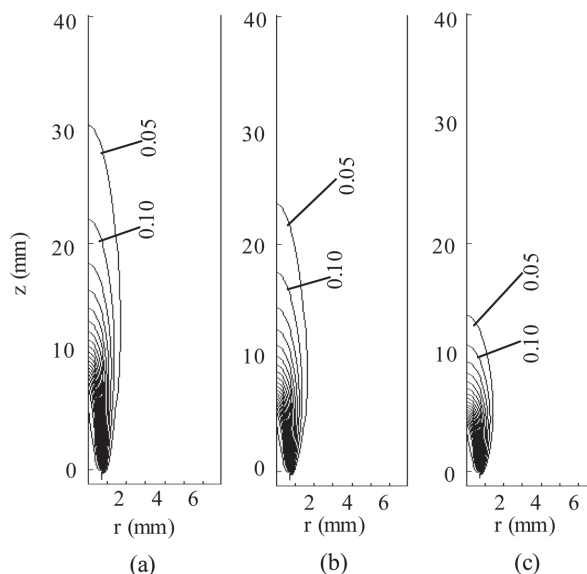


Fig.4 O₂ mass fraction distributions of (a) CO 99.8% - H₂ 0.2%, (b) CO 98% - H₂ 2% and (c) CO 80% - H₂ 20%

存在するようになる。また、H₂ により CO の燃焼が促進されるため、CO₂ 濃度のピークの位置は H₂ 濃度が低い場合よりも上流に存在した。また、H₂ 濃度が 20% の場合は、CO₂ 濃度が低いことがわかる。

H₂O 濃度を Fig.6 に示す。H₂ 濃度により H₂O 濃度の違

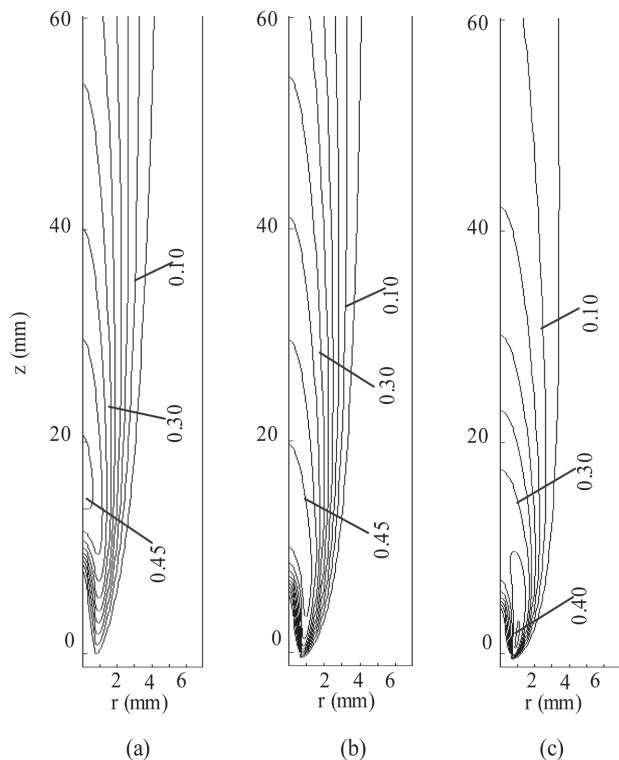


Fig.5 CO₂ mass fraction distributions of (a) CO 99.8 % - H₂ 0.2 %, (b) CO 98 % - H₂ 2 % and (c) CO 80 % - H₂ 20 %

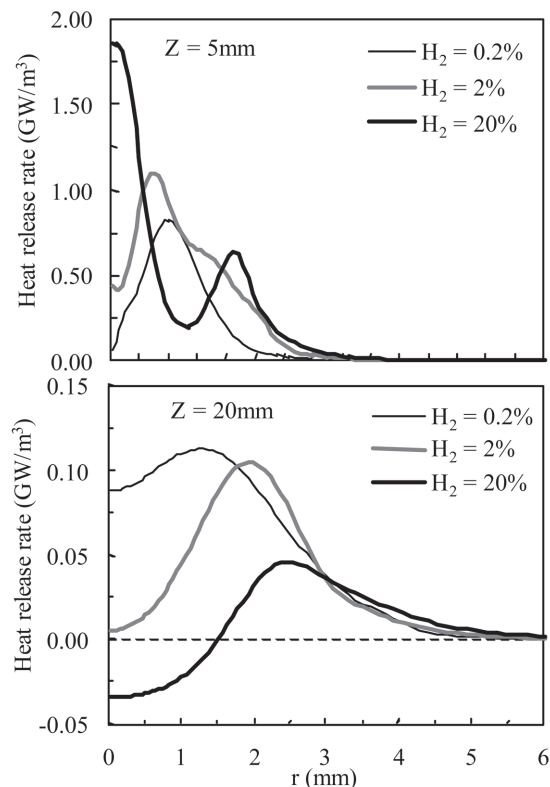


Fig.7 Distributions of heat release rate at $z = 5$ and 20 mm

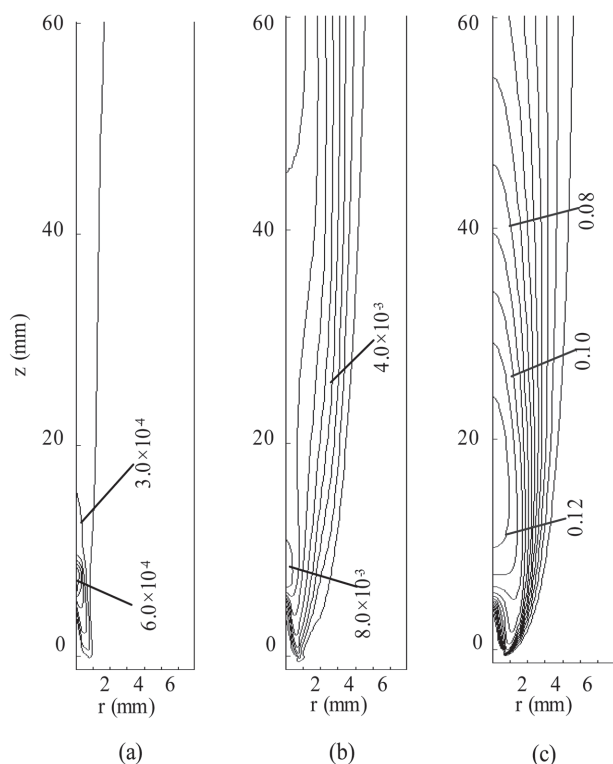
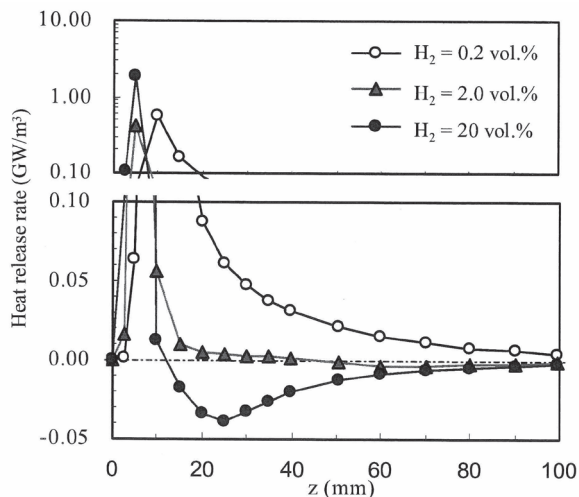
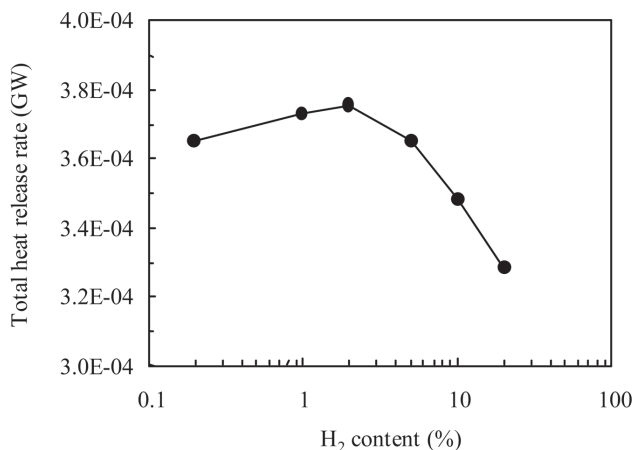


Fig.6 H₂O mass fraction distributions of (a) CO 99.8 % - H₂ 0.2 %, (b) CO 98 % - H₂ 2 % and (c) CO 80 % - H₂ 20 %

いがあるものの、いずれの場合も濃度が最大となる位置は中心軸上に存在した。また、H₂ 濃度が高いほど生成される H₂O の量が増えるため、H₂O の濃度が増加することがわかった。

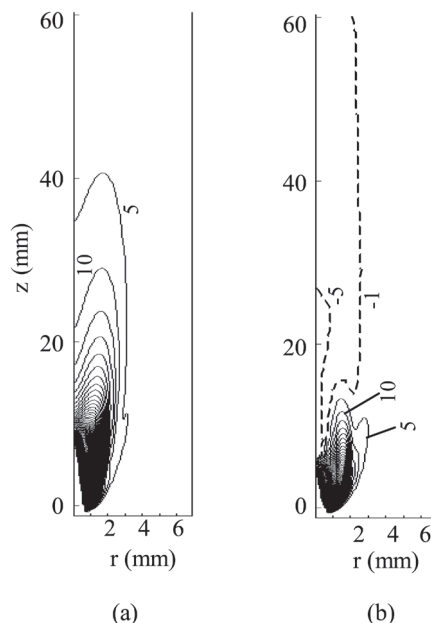
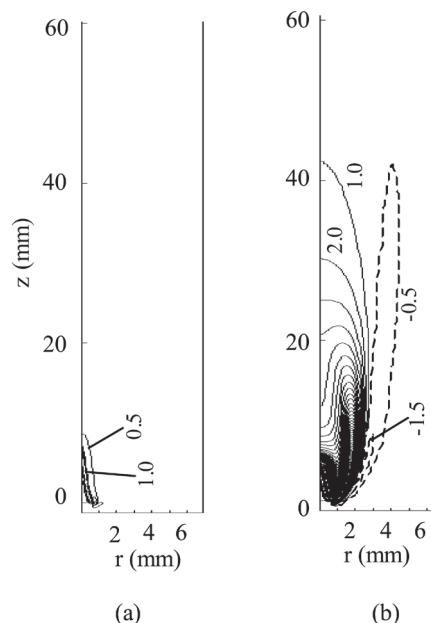
次に火炎構造について検討するため、熱発生速度を調べた。Fig.7 に $z = 5, 20$ mm における熱発生速度の半径方向分布を示す。これによると、 $z = 5$ mm では周囲流中の H₂ 濃度にかかわらず、熱発生速度は正の値であり、この断面では発熱反応になっていることがわかる。ただし、H₂ 濃度が高いほど中心付近における熱発生速度が大きくなることがわかった。このため、Fig.2 において H₂ 濃度が高い場合は、火炎温度が高くなったものと思われる。一方 $z = 20$ mm の熱発生速度分布では、H₂ の濃度によらず熱発生速度が最大となる位置が中心軸より外側にあることがわかった。また、H₂ 濃度が 20 % のときは、中心付近で熱発生速度が負の値となっており、吸熱反応になっていることがわかった。

Fig.8 に中心軸上の熱発生速度分布を示す。すべての条件において、上流側で大きく発熱した後、熱発生速度は急激に低下した。また、 $z = 100$ mm 近傍では全ての条件で熱発生速度は概ね 0 になっており、計算領域内では反応がほぼ完結していることがわかる。そのため、Fig.3 で示した温度変化は既燃ガスが周囲ガスを巻き込んでいることに起因すると考えられる。しかしながら、熱発生速度が減少する挙動は周囲流の H₂ 濃度により大きく異なることがわかった。H₂ 濃度が 0.2 % の場合は、熱発生速度の低下は他の条件よ

Fig.8 Variations of heat release rate in axial direction at $r = 0$ mmFig.9 Relationship between H_2 content and heat release rate

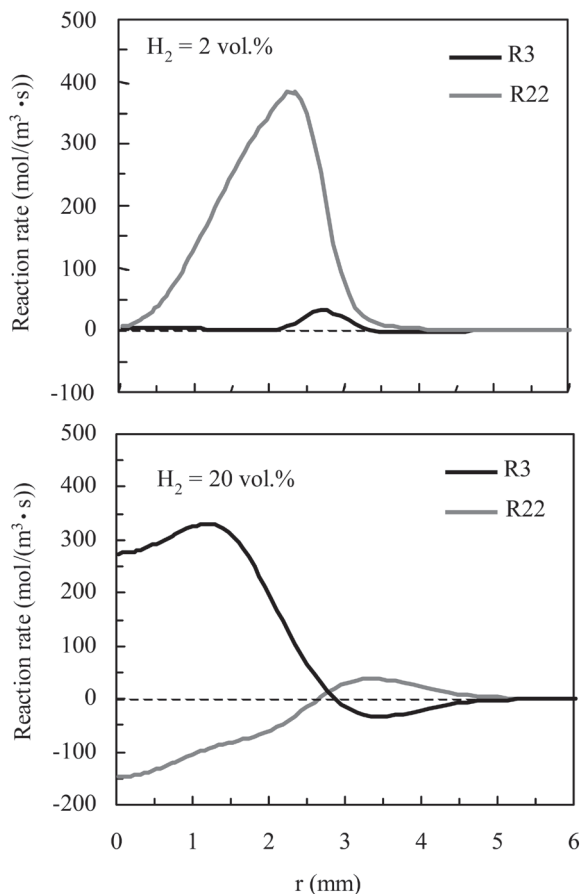
りも緩やかであり、計算領域内において中心軸上の熱発生速度は正の値となった。しかし、 H_2 濃度が 20 % の場合は、熱発生速度が最大となった後急激に低下し、 $z \geq 10$ mm の領域では負の値となり、吸熱反応を示した。この結果を、Fig.3b で示した温度の軸方向の変化率と比較すると、吸熱反応の領域が温度の低下が大きい領域に概ね一致しており、したがって、 H_2 濃度が 20 % のときは吸熱反応が起こり、温度低下が顕著になったことがわかった。

Fig.9 に周囲流中の H_2 濃度と計算領域内での総熱発生速度の関係を示す。総熱発生速度は、熱発生速度を計算領域内で積分したものである。これによると、総熱発生速度は周囲流中の H_2 濃度が 2 % で最大になることがわかる。 $H_2 < 2$ % では H_2 濃度が増加すると H_2 により燃焼が促進されるため総熱発生速度が増加したものと思われる。一方 $H_2 > 2$ % では、吸熱反応が起こっていることから、おそらく燃焼により生成した CO_2 や H_2O が一部分解される反応が起きているものと思われる。そこで次節では、今回の燃焼場の反応機構について検討することにした。

Fig.10 Distributions of CO_2 production rate of (a) CO 99.8 % - H_2 0.2 % and (b) CO 80 % - H_2 20 %Fig.11 Distributions of H_2O production rate of (a) CO 99.8 % - H_2 0.2 % and (b) CO 80 % - H_2 20 %

3.2. 反応機構

まず、 CO_2 と H_2O の質量生成速度を調べた。Fig.10 および Fig.11 に周囲流の CO と H_2 の体積分率がそれぞれ 99.8 % と 0.2 %、および 80 % と 20 % のときに得られた CO_2 および H_2O の質量生成速度の各分布を示す。これによると、周囲流中の H_2 濃度によらず、 CO_2 の生成速度は酸素噴流の周囲において正の値になっており、この付近で CO_2 が生成している。しかしながら、周囲流中の H_2 濃度が 20 % のときは、下流域の中心軸近傍で CO_2 の生成速度が負の値と

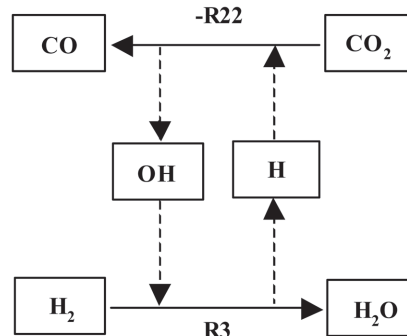
Fig.12 Distributions of reaction rate at $z = 20$ mm

なっており、CO₂の分解反応が起こっていることがわかった。また、H₂Oの生成速度は、周囲流中のH₂濃度が0.2%のときは、H₂Oの生成速度は酸素噴流の周囲でも小さく、H₂Oの生成が非常に少ない。一方、H₂が20%のときは酸素噴流の周囲ではH₂Oの生成速度が急激に増加した。ただし、 $r > 3$ mmの酸素噴流外側の領域においては、H₂Oの生成速度が負の値となっており、H₂Oの分解反応が起こっていることが分かる。以上のことから、周囲流のH₂濃度が20%と高い場合は、CO₂の分解反応が酸素噴流の下流域の中心軸近傍で起き、また、H₂Oの分解反応も酸素噴流の外側の領域で起きていることがわかった。

次に、COとH₂の反応に大きく関与する以下の二つの素反応に着目し、反応機構について検討した。



Fig.12に周囲流のCOとH₂の体積分率がそれぞれ98%と2%、および80%と20%のときに得られた、 $z = 20$ mmにおけるR3とR22の反応速度の半径方向分布を示す。H₂濃度が2%の場合、これら2つの反応速度は常に正の値を示しており、周囲流に存在するCOとH₂が反応してH₂O

Fig.13 Schematics of the relation loop related to CO₂ or H₂ around the center axis

とCO₂が生成されている。

一方、周囲流のH₂濃度が20%と高い場合、中心軸付近ではR3は正反応によりH₂Oが生成されているが、 $3 \text{ mm} < r < 5 \text{ mm}$ では反応速度が負となっていることから、R3の逆反応によってH₂Oの分解が起こっていることがわかる。これに対しR22の反応は、中心軸付近の広い範囲で負となっており、R22の逆反応によってCO₂が分解されていることがわかった。

西岡らは、CO-H₂-O₂同軸過濃予混合火炎の数値シミュレーションを行っている[20]。対象とした燃焼場では、COとH₂Oが消費されてCO₂とH₂が生成されていることから、R3とR22の2つの反応を関連付けた水性ガスシフト反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ が実質的に火炎中で進行していることを指摘した。

本解析結果でも、周囲流中のH₂濃度が20%の場合、 $3 \text{ mm} < r < 5 \text{ mm}$ の領域においてCOとH₂Oが消費される反応速度とCO₂とH₂が生成される反応速度がほぼ同程度であることから、この水性ガスシフト反応が起こっているものと思われる。しかしながら、中心軸近傍ではR22の逆反応によりCO₂が分解され、R3によりH₂Oが生成されていた。したがって、Fig.13に示す反応ループを形成していることがわかる。すなわち、火炎の中心軸近傍では、水性ガスシフト反応の逆反応である $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ が支配的であると考えられる。CO₂ + H₂ → CO + H₂Oは吸熱反応であり、周囲流のH₂濃度が高いとこの反応が顕著になるため、Fig.8で示したように、中心軸付近において熱発生速度が負となり、下流域の温度低下量が大きくなったと考えられる。

4. 結言

転炉内の二次燃焼を想定して、酸素噴流と高温CO-H₂混合ガスの燃焼により形成させる拡散火炎の数値解析を行った。対象とした火炎は同軸流拡散火炎であり、燃焼特性や火炎構造を調べ、混合ガス中のH₂濃度の影響や反応機構について検討を行った。これにより、以下の結論が得られた。

- 1) 周囲流中の H_2 濃度が高いほど、 H_2 により燃焼が促進され、温度が最大となる位置上流側に移動して酸素の消費が早くなる。
- 2) 周囲流の H_2 は CO の燃焼を促進させるが、周囲流中の H_2 濃度が高すぎると中心軸近傍で CO_2 が分解される吸熱反応が起こる。この結果、周囲流中の H_2 濃度が 2 % の時に、計算領域内における総発熱量が最大となる。
- 3) $CO-H_2$ の燃焼において、 H_2 濃度が高い場合は水性ガスシフト反応の逆反応 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ が起こり、生成された CO_2 が分解される。この反応は吸熱反応であるため、 H_2 濃度が高い場合では下流域での温度低下が顕著になる。

References

1. Hirai, M., Tsujino, R., Mukai, T., Harada, T. and Oomori, M., *Tetsu-to-Hagane (Iron and Steel)* (in Japanese) 73: 1117-1124 (1987).
2. Takashiba, N., Nira, M., Kojima, S., Take, H. and Yoshikawa, F., *Tetsu-to-Hagane (Iron and Steel)* (in Japanese) 75: 89-96 (1989).
3. Shinotake, A. and Takamoto, Y., *La Revue Metallurgie* 965-973 (1993).
4. Matsuo, M., Saito, C., Katayama, H., Hirata, H. and Ogawa, Y., *Tetsu-to-Hagane (Iron and Steel)* (in Japanese) 76: 1879-1886 (1990).
5. Takahashi, K., Tanabe, Y., Iwasaki, K., Muroya, M., Kikuchi, I. and Kawakami, M., *Tetsu-to-Hagane (Iron and Steel)* (in Japanese) 76: 1887-1892 (1990).
6. Kato, Y., Grosjean, J. and Reboul, J., *Tetsu-to-Hagane (Iron and Steel)* (in Japanese) 75: 478-485 (1989).
7. Shin, M. K., *ISIJ Int.* 33: 369-375 (1993).
8. Ullrich, B. L., *Steel Research* 67: 127-136 (1996).
9. Gou, H. and Iron, G. A., *Metallurgical Trans. B* 24B: 179-187 (1993).
10. Koga, T., Yamamoto, K., Kishimoto, Y. and Yamashita, H., *Trans. Japan Society of Mechanical Engineers* (in Japanese) B72-723: 2798-2803 (2006).
11. Westbrook, C. K. and Dryer, F. L., *Proc. Combust. Inst.* 18: 749-767 (1981).
12. Yetter, R. A., Dryer, F. L., *Combust. Sci. and Tech.* 79: 97-128 (1991).
13. Drake, M., *Proc. Combust. Inst.* 21: 1579-1589 (1986).
14. Masri, A. R. and Dibble, R. W., *Proc. Combust. Inst.* 22: 607-618 (1988).
15. Bardlow, R. S., Fiechtner, G. J., and Chen, J. -Y., *Combust. Flame* 120: 549-569 (2000).
16. Kawano, Y. and Onuma, Y., *Trans. Japan Society of Mechanical Engineers* (in Japanese) B68-667: 284-289 (2002).
17. *JANAF thermochemical tables*, Third Edition (1985).
18. Smooke, M. D., *Reduced Kinetic Mechanism and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames*, Springer-Verlag 1-28 (1991).
19. Saxena, P., Williams, F. A., *Combustion and Flame* 145: 316-323 (2006).
20. Nishioka, M. and Yamada, T., *Journal of the Combustion Society of Japan* (in Japanese) 48: 379-389 (2006).