水素拡散火炎の数値シミュレーション*

高城 敏美^{*1}, 多田 勝己^{*2}, 小宮山 正治^{*1}

Numerical Simulation of the Hydrogen Diffusion Flame

Toshimi TAKAGI, Katsumi TADA, and Masaharu KOMIYAMA

Numerical simulation of the laminar hydrogen diffusion flame was conducted based on the conservation equations taking into account the multicomponent diffusion and chemical kinetics employing elementary reactions. Computed results were compared with the experimental ones. The following was concluded: (1) the computations can well predict the measured profiles of species concentration and temperature, (2) concentration overshoot of OH, O, and H, the maximum reaction rate and heat release rate are larger near the nozzle exit than in the downstream region, (3) selective diffusion of H₂ and H induces the concentration of H₂ near the reaction zone and the outer part of the flame, (4) reactions related to HO₂ contribute to the conversion of H into H₂O through HO₂ near the outer part of the flame.

Key Words: Numerical Simulation, Hydrogen, Laminar Diffusion Flame, Elementary Reaction, Multicomponent Diffusion, Chemical Kinetics

1. ま え が き

拡散燃焼は典型的な燃焼形態の一つでありその基礎過程を調べることは各種類似の火炎構造の理解, 乱流拡散火炎の微視的火炎構造の考察にも役立つと考えられる。

本報では水素の同軸流層流拡散火炎を対象として素反応に基づく反応動力学と多成分拡散を考慮して数値シミュレーションする。その結果を実験と比較し、数値シミュレーションにより火炎をどの程度予測できるかを調べる。また、火炎内の非平衡性、選択拡散の影響、どのような反応過程が火炎内のどの領域で生じるかを調べ、火炎の微視的な構造を明確にしようとする。

反応動力学を考慮した層流拡散火炎の数値予測は、H₂ 火炎⁽¹⁾、CH₄ 火炎⁽²⁾⁽³⁾等において行われているが、本報では主要ガス濃度、温度、OH の相対濃度等の分布の測定値とも比較しながら、考察を加える。

2. 基 礎 式

対象とする流れ場は周囲空気流中に円管から気体燃料を同方向に噴出する同軸噴流火炎であるので、境界層流れと考えられる。

定常で軸対称二次元の境界層近似をした保存方程式は次のとおりである。これらにより火炎内の流速、化学種濃度およびエンタルピーが規定される。

質量保存式：

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

運動量の保存式：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x}(\rho u u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho u v) \\ & = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \rho g_x \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

化学種 j の保存式：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x}(\rho u m_j) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v m_j) \\ & = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{jm} \frac{\partial m_j}{\partial r} \right) + R_j \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

エネルギーの保存式：

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v h)$$

* 平成2年3月24日 関西支部第65期定時総会講演会において講演、原稿受付 平成元年3月29日。

^{*1} 正員、大阪大学工学部 (〒565 吹田市山田丘 2-1)。

^{*2} 学生員、大阪大学大学院。

$$= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \rho \sum_j D_{jm} h_j \frac{\partial m_j}{\partial r} \right) \right\} \dots\dots (4)$$

ここで, x, r = 軸方向, 半径方向の座標, u, v = 軸方向, 半径方向の流速, P = 圧力, T = 絶対温度, m_j = 化学種 j の質量分率, h, h_j = 混合ガス, j 成分のエンタルピー, ρ = 密度, $g_x = x$ 方向重力加速度, $R_j = j$ 成分の単位体積当たりの生成速度, μ = 粘性係数, λ = 熱伝導率, D_{jm} = 多成分系における j 成分の有効拡散係数である。ただし, ふく射や粘性による発熱を無視している。

密度 ρ は完全ガスの状態式から次式で求める。

$$\rho = (P/R_0 T) / \sum_j (m_j/M_j) \dots\dots\dots (5)$$

ここで, R_0 = 一般ガス定数, M_j = 成分 j の分子量である。温度 T はエンタルピー h との間に次の関係がある。

$$h = \int_{T_0}^T \sum_j m_j C_{pj} dT + \sum_j h_{j0} m_j \dots\dots\dots (6)$$

ただし, C_{pj} = 成分 j の定圧比熱, h_{j0} = 成分 j の標準生成エンタルピー, T_0 = 基準温度である。 h と m_j を式(3), (4)から求めれば, 式(6)から T が求められる。

上式中の粘性係数および熱伝導率は, 各成分のそれぞれの物性値と質量分率から求められる混合ガスに対する値であり, その算出は半実験式⁽⁴⁾による。各成分の粘性係数, 熱伝導率および2成分系拡散係数の算出は, 文献(4)による。各成分系における j 成分の有効拡散係数 D_{jm} は

$$D_{jm} = (1 - m_j) / \sum_{i \neq j} (x_i/D_{im}) \dots\dots\dots (7)$$

で求める⁽⁴⁾。ここで x_i は i 成分のモル分率, D_{ji} は j と i 成分の2成分拡散係数である。 D_{ji} は主として文献(4)に基づく。各成分の比熱 C_{pi} は JANAF 表⁽⁵⁾による。

3. 素反応と反応速度定数

火炎中に存在する成分として, $H_2, O_2, N_2, H_2O, O, H, OH, HO_2$ の8種とし, それらの間の素反応は文献(1), (2), (6)~(8)を参考にし, 表1に示したものを適用する。

各素反応の右向き反応速度定数 k_f は $k_f = A T^n \exp(-E/R_0 T)$ の表示式で与えられるものとし, 各素反応の係数 A, n , および活性化エネルギー E は文献(6)~(8)を参考にし, 表1による。左向きの反応速度定数は, 右向きの反応速度定数と平衡定数⁽⁵⁾の比により求める。

式(3)における j 成分の単位体積, 単位時間当たりの反応量 R_j は次式で算出する。

$$R_j = M_j \sum_{i=1}^m (\nu'_{j,i} - \nu''_{j,i}) k_i \prod_{l=1}^s [C_l]^{\nu_{l,i}} \dots\dots\dots (8)$$

ただし, $\nu'_{j,i}, \nu''_{j,i}$ = 反応 i における j 成分の反応物, または生成物の量論係数, k_i = 反応 i の反応速度定数, $[C_l]$ = 成分 l のモル濃度である。また, 式(8)における反応 i とは表1における各素反応において右向きおよび左向きをそれぞれ別々の反応とみなして考えるものとする。表1の場合, m はその反応の数の2倍で32であり, s は化学種の数で8である。

4. 計算と比較する対象とした実験

内直径4.2 mmの円管ノズルから, 水素と窒素の体積混合割合を30:70としたガス燃料を平均流速5.2 m/s($Re=1054$)で噴出させる。噴流周囲に1.7 m/sの流速で空気を流す。この条件で層流拡散火炎を作る。

火炎内の主要ガス(H_2, O_2, N_2)の濃度は内径0.76 mmの水冷プローブによってサンプリング後, ガスクロマトグラフにより分析した。ガス温度はアルゴンイオンレーザを入射したときのレーリ散乱強度から, またOHの相対濃度分布はエキシマレーザ励起の発光スペクトル分析から求めたものである⁽⁹⁾。測定は, 主としてノズル先端からの軸方向距離 L が30 mmの断面で行い, 15 mmの断面についても補足的に行っている。

5. 計算法と境界条件

前述の基礎方程式(1)~(4)および補助式(5)~(8)を用いて数値計算により流速, 化学種濃度および温度等を算出する。基礎方程式はコントロールボリューム法で一次精度風上差分を用いて差分化し, 境界

表1 反応と反応速度定数

(単位: mol, cal, s, cm, K)

素反応	A	n	E	文献
(1) $H + O_2 = O + OH$	2.24E14	0.0	16800	(6)
(2) $O + H_2 = O + H + H$	1.74E13	0.0	9450	(6)
(3) $H_2 + O + H = H + H_2 + O$	2.19E13	0.0	5150	(6)
(4) $O + H + O + H = H_2 + O + O$	5.75E12	0.0	780	(6)
(5)a) $H + H + H_2 = H_2 + H + H$	9.20E16	-0.6	0	(7)
b) $H + H + N_2 = H_2 + N_2$	1.00E10	-1.0	0	(7)
c) $H + H + O_2 = H_2 + O_2$	1.00E10	-1.0	0	(7)
d) $H + H + H_2O = H_2 + H + O$	6.00E19	-1.25	0	(7)
(6) $O + O + M_2 = O_2 + M_2$	2.62E16	-0.84	0	(6)
(7) $O + H + H + M_2 = H_2 + O + M_2$	1.17E17	0.0	0	(6)
(8) $H + O_2 + M_2 = H_2O + M_2$	2.70E18	-0.86	0	(7)
(9) $H + H + O_2 = O + H + OH$	2.50E14	0.0	1900	(6)
(10) $H + H + O_2 = O + H + H$	2.50E13	0.0	695	(6)
(11) $H + H + O_2 = H_2 + O + O$	5.00E13	0.0	1000	(8)
(12) $O + H + O_2 = O + H + O_2$	4.80E13	0.0	1000	(8)
(13) $O + H + O_2 = H_2O + O_2$	5.00E13	0.0	1000	(8)

番号	第三分子Mと速度定数の値
(6)	$M_2 = N_2$
(7)	$M_2 = H_2O + 0.25 H_2 + 0.25 O_2 + 0.2 N_2$
(8)	$M_2 = H_2 + 0.44 N_2 + 0.35 O_2 + 6.5 H_2O$

条件を満足させながら、上流から下流へ、逐次積分していく。この方法は文献⁽¹⁰⁾に準じる。計算を安定に行うには、反応量を求める式(8)を式(3)に用いる場合には、陰的に計算する必要がある。

計算領域は半径方向に中心から 52 mm までとし、64 個の不等間隔格子で分割する。各格子点で物性値(多成分系の粘性係数、熱伝導率、拡散係数、密度)、各素反応の反応量等の計算を行う。

境界条件は前節の実験条件に対応したものとする。燃料ノズル出口断面において、従属変数(流速、各成分の濃度、エンタルピー)に対して実験に対応した値を与える。ただし、境界層近似をしているため、ノズルリムの火炎の保持のために、ノズルリムに相当する位置(燃料流と空気流の境界)で燃料ガスと空気が、体積割合が 1:1 で混合したときの断熱平衡の温度および濃度の条件を与えた。この割合を量論混合比とした場合でも、後述の計算結果に大きい影響はなかった。対称軸では半径方向にこう配がないという条件を与え、火炎から離れた周囲では軸方向の流速、エンタルピーおよび成分濃度の値を与える。

6. 計算結果と検討

図 1 (a), (b) は燃料ノズル先端からの距離 L が 15 mm および 30 mm の断面での半径方向濃度分布である。横軸 R は中心軸からの半径方向距離である。実線は計算値、プロットは実験値である。濃度はドライベース (H_2O を除外した濃度) で表示している。いずれの断面も、中心軸近傍では H_2 が、周辺部では O_2 が過剰であり、半径位置 $R=3\sim 3.5$ mm 近傍で H_2 , O_2 とも濃度が少なくなり、量論混合比の濃度となる。図 1 から、主要なガス成分濃度について、計算値は実験値をかなりよく予測できることがわかる。

図 2 は $L=30$ mm の断面における温度分布の計算値と測定値の比較を示す。量論混合比近傍では温度は極大値をとる。計算値は実験値をかなり良く予測している。

図 3 は図 1 と同じ断面における活性化学種 (OH , O , H) の半径方向の濃度分布の計算値である。 H は中心軸に近い H_2 過剰領域で、 O および OH は量論混合比に近い領域で極大値をもつ。 H は拡散係数が大きいため半径方向中心部に広がった分布を持つ。これらの濃度は平衡濃度よりもかなり大きくなっており、極大値の近傍では $L=30$ mm の断面で、 H , OH , O の濃度(モル濃度)はその点での平衡濃度に比べて本火炎ではそれぞれ、30, 20, 200 倍程度となっている。 $L=30$ mm の断面に比べて 15 mm の断面におけるほうが活性化

(a) $L=15$ mm

(b) $L=30$ mm

図 1 半径方向濃度分布
(実線は計算値、プロットは実験値)

図 2 半径方向温度分布
(実線は計算値、プロットは実験値)

学種の極大濃度が高くなる傾向がある。これはノズル先端に近い $L=15\text{ mm}$ の断面のほうが H_2 および O_2 の半径方向濃度こう配が急峻であり、火炎帯での拡散混合速度が大きいことによると考えられる。

図4はOHの相対濃度の計算値と実験値の比較である。分布の広がりや形状がかなりよく対応していることがわかる。

以上のように計算値が実験値よりかなりよく予測できることから上述の計算は実際の水素拡散火炎をよく表現できると考えられる。

図5は、燃料中の H_2 の体積混合割合 (H_2 Ratio と称す)の半径方向分布の計算値である。これは、各点でのすべての反応成分濃度から燃焼前の燃料と空気の混合割合、ならびに燃料中の H_2 の混合割合を逆算して得られたものである。燃料ノズルから供給される燃料

中の H_2 の体積割合 (H_2 Ratio) は 0.3 であるが、 H_2 および H は N_2 に比べて拡散係数が大きいので、 H_2 の選択拡散が生じ、 H_2 Ratio が各場所で変化する。 H_2 の多い火炎内部では H_2 Ratio は 0.3 より低くなるが、周辺部では大きくなる。火炎帯と考えられる $R=3\sim 3.5\text{ mm}$ では H_2 Ratio はノズル出口での値よりも大きくなる傾向があり、選択拡散の影響は無視できないことがわかる。

図6は各素反応の有効な右向き反応量 (= 右向き反応量 - 左向き反応量) の半径方向分布の計算値である。各反応番号は表1の反応の番号と対応する。図中の線上のプロットは計算点のうち数点を選びプロットしたもので、プロットの記号の種類により反応番号と対応させることができるようにしたものである。図6(a)は $\text{H}-\text{O}$ 系高速反応および結合反応、図6(b)は H_2O に関連した反応についてのものである。

図7は反応による発熱速度の半径方向分布である。

図3 活性化学種の半径方向分布

図4 OHの相対濃度の半径方向分布
(実線は計算値, プロットは実験値)

図5 燃料中の H_2 の割合 (H_2 Ratio) の分布

Reaction number	1	2	3	4	5	6	7
symbol	⊙	△	+	×	◇	⊕	×

(a) 反応(1)-(7)

Reaction number	8	9	10	11	12	13
symbol	⊙	△	+	×	◇	⊕

(b) 反応(8)-(13)

図6 各素反応の反応量の半径方向分布

図6, 7および前述の各種分布を対比させると次のことがいえる。

(a) 反応量の大きい領域(反応領域)は約2 mm程度以内の幅であり、温度分布、活性化学種濃度の広がり比べて狭い。また、反応領域の中間部に狭い反応量の特に大きい領域がある。

(b) 反応量の特に大きい素反応は反応(3)で、OH基とH₂が反応してH₂OとHが生成する。この反応の大きい領域が他の反応の反応量の大きい領域とも

図7 発熱速度の半径方向分布

対応する。このため、OHとH₂の濃度がともにある程度大きい領域が反応領域となっている。各成分濃度の分布が反応領域よりもかなり広がっているのは拡散による。

(c) H₂を分解する反応は(3)が主要で(2)が付加的に生じる。O₂を分解する反応は(1)である。反応(1)～(3)が連鎖反应的に生じ、O₂, H₂がH₂O, OH, H, Oなどに変換されていく。反応(4)は左向きに生じ、H₂Oを分解してOHを生成する。反応(5)～(7)は結合反応であり、反応(7)が主要な発熱に寄与する。

図7の発熱速度の分布は図6の反応量分布の広がりよりも見かけ上広がっているように見えるのは、主要な発熱反応である反応(7)の反応量の分布に主として対応するためである。中心軸近傍で発熱があるのは反応領域で生成されたHが中心軸近傍へ拡散し、結合反応(5)によってH₂に変換する過程で発熱するためである。

(d) HO₂を含む素反応のうち、主要なものは反応(8)である。これによって、HがHO₂になり、他の反応で最終的にはH₂Oに変換されていく。このため、HO₂濃度は大きくないが、HO₂系の反応を加えることによってH原子を消費するので、とくに火炎周辺部でのH濃度が減少し、温度が少し上昇する結果となる。

(e) L=15 mm断面ではL=30 mmの断面に比べて反応による発熱速度の極大値は大きい。また各素反応の反応量も大きくなる傾向があった。これは図3において活性化学種濃度が高いことも対応する。H₂やO₂の半径方向濃度こう配が大きく、拡散混合速度が速いためと考えられる。すなわち、反応速度が混合で律速される傾向があるためと考えられる。

(f) 発熱速度の分布の広がり温度分布の広がりよりも狭い。温度分布の広がりには熱伝導が影響するためである。

7. む す び

(1) 素反応に基づく反応動力学と多成分拡散を考慮すると、水素の層流拡散火炎における主要なガス成分の濃度、温度およびOHの相対濃度分布の実験値をかなりよく予測できることを示した。

(2) 反応領域はガス濃度や分布の広がり比べてかなり狭い範囲(幅2mm以下)に限られる。反応帯では活性化学種濃度が平衡濃度よりも著しく超過し、この傾向はノズル出口に近いほど顕著である。また、反応速度や発熱速度の最大値もノズル出口に近いほど大きい。

(3) H_2 と H の選択拡散が影響し、反応帯領域またはその周辺部は供給される燃料中の H_2 濃度よりも高い濃度の燃料が燃焼するように作用する。中心部では燃料中の H_2 濃度が下がる。

(4) HO_2 を含む反応は火炎周辺部に拡散してくる H 原子を消費し、 HO_2 を経由し H_2O に変換する作用があり、H 原子濃度の低下と温度上昇につながる。このことから、 HO_2 を含む反応を考慮する必要があ

る。

本研究で用いた実験結果は毛馬大成(大阪大学大学院)、吉沢豊(大阪大学工学部)、田中知樹(大阪大学工学部)の諸氏の助力によっていることを記し謝意を表する。

文 献

- (1) 福谷・神野, 第22回燃焼シンポジウム前刷集, (1984), 67.
- (2) 佐野, 燃焼のレーザ計測とモデリング, 第9章, (1987), 239, 日本機械学会.
- (3) 森・ほか3名, 機論, 46-410, B (1980), 2052.
- (4) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, (1960), Wiley.
- (5) Stuhl, D. R. and Prophet, H., *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd Ed., (1971-6), U. S. Dept. of Commerce (NSRDS-NBS 37).
- (6) Baulch, D. L., ほか3名, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*, 1~3 (1972-6), Butter Worths.
- (7) Dixon, Lewis, G., *Combust. Science and Tech.*, 34 (1983), 1.
- (8) 日本機械学会編, 燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法, (1980).
- (9) 毛馬・ほか4名, 関西支部第64期定時総会講演会講演概要集, No. 894-1 (1989).
- (10) Spalding, D. B., *HMT Genmix-A General Computer Program for Two-Dimension Parabolic Phenomena*, (1977), Pergamon Press.