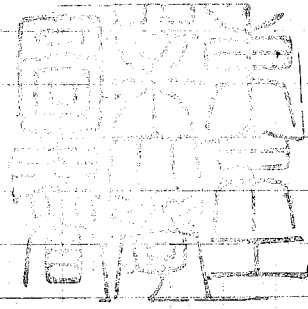


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	予混合および拡散火炎のThermal-NO生成に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	宮内敏雄
Author(English)	Toshio Miyauchi
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第998号, 授与年月日:1981年1月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第998号, Conferred date:1981/1/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



予混合および拡散火炎のThermal-
NO生成に関する基礎的研究

宮内 敏雄



450539

目 次

第1章 緒 論

1・1 従来の研究

1・2 本研究の目的

第2章 予混合火炎における Thermal-NO

生成に関する実験的研究

2・1 ま え が き

2・2 実験装置および測定方法

2・2・1 実験装置

2・2・2 温度測定

2・2・3 安定化学種濃度測定

2・2・4 不安定化学種濃度測定

2・2・5 NO濃度測定

2・2・6 シアン化合物濃度測定

2・3 ESRによる活性基濃度の測定

2・3・1 電子スピン共鳴(ESR)の原理

2・3・2 ESRによる活性基濃度の定量法

2・3・3 活性基濃度の測定結果

2・4 安定化学種, NO , HCN 濃度の測定

2・4・1 安定化学種濃度の測定結果

2・4・2 NO 濃度の測定結果

2・4・3 HCN 濃度の測定結果

2・5 考察

2・5・1 O 原子濃度

2・5・2 NO 生成速度

2・5・3 HCN 濃度

2・6 本章の結論

第3章 予混合火炎における Thermal- NO 生成に関する理論的研究

3・1 まえがき

3・2 数値計算

3・2・1 基礎方程式

3・2・2 数値計算法

3・3 素反応速度定数の検討

3・4 実験結果との比較

3・4・1 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎に
おける NO 生成

3・4・2 $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎にお
ける NO 生成

3・5 考 察

3・5・1 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎に
おける NO 生成

3・5・2 $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎にお
ける NO 生成

3・6 本章の結論

第4章 水蒸気添加による予混合火炎の Thermal-NO生成の抑制

4・1 ま え が き

4・2 実験装置および測定方法

4・3 測定結果

4・4 理論計算

4・5 測定結果と理論計算結果との比較

4・6 予混合断熱火炎における NO 生成に

対する水蒸気添加効果の理論的予測

4・7 本章の結論

第5章 層流拡散火炎における Thermal - NO 生成に関する研究

5・1 まえがき

5・2 実験装置および測定方法

5・2・1 実験装置

5・2・2 濃度測定

5・2・3 温度測定

5・2・4 流速測定

5・2・5 測定位置

5・3 実験結果

5・4 理論計算

5・4・1 基礎方程式

5・4・2 数値計算法

5・4・3 素反応および速度定数

5・5 実験結果と理論計算結果との比較

5・6 考 察

5・7 本章の結論

第6章 結 論

付 録

記号表

A : 頻度因子

C : 定数

C_p : 定圧比熱

D : 拡散係数

E : 活性化エネルギー, エネルギー

G : 質量流量

g : 重力加速度, Landéの g 因子

H : 磁場強さ

h : ビエンタルピー, プランク定数,

差分間隔

h_0 : 標準生成熱

j : 質量流束ベクトル

K_p : 平衡定数

k : 反応速度定数, ボルツマン定数,

差分間隔

M : 分子量

$\dot{m}'''$: モル生成速度

$\dot{m}$: 質量流束

N : スピン数

Nu : ヌッセルト数

n : Y / M

P : 圧力

Pr : プラントル数

p : 圧力

R : 一般気体定数

Re : レイノルズ数

r : 質量生成速度

S : スピン量子数

T : 温度

t : 時間

u : x方向の速度

v : y方向の速度

$\mathbf{v}$: 速度ベクトル

w : モル生成速度

X : モル分率

x : 座標

Y : 質量分率

y : 座標

z : 座標

α : 熱伝達率

β : ボーア磁子

ε : 輻射率

η_+ : 空洞充填率

λ : 熱伝導率

μ : 粘性係数, 磁気モーメント,
電気双極子モーメント

ν : 振動数

ρ : 密度

σ : ステファン・ボルツマン定数

ϕ : 当量比

χ'' : 複素帯磁率の虚数部

ψ : 流れ関数

ω : 無次元流れ関数

添字

f : 正反応

g : 気体

H, C : 高温および低温境界

I : x 方向の差分格子点

i : 化学種 i , ω 方向の差分格子点

J : y 方向の差分格子点

j : z 方向の差分格子点

m : 平均

$\max$: 最大値

r : 逆反応

S : スピン

U : Δt 時間前

1 : 側壁

2 : 流路中心

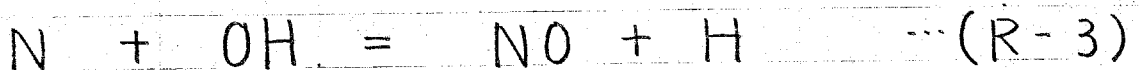
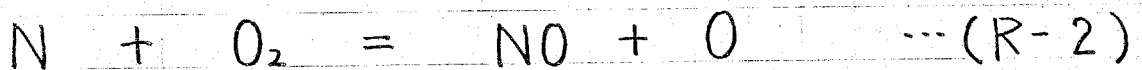
第1章

緒論

第1章

緒論

に起因する fuel-NO とがあるが、本研究では空気中の窒素分子に起因する thermal-NO を研究の対象としている。また thermal-NO には燃料希薄な⁽¹⁻²⁾高温予混合火炎の後流における NO 生成の主たる原因となっている拡大 Zeldovich 機構によるものと、予混合火炎反応帯近傍において急激に生成される prompt NO と呼ばれるものがある。このうち拡大 Zeldovich 機構は次の3つの素反応よりなり、これらの素反応の速度定数は十分明らかにされている。⁽¹⁻³⁾



一方、炭化水素予混合火炎の火炎反応帯近傍において急激に NO が生成されることが見出され、この急激に生成された NO は prompt NO と名付けられた。⁽¹⁻⁴⁾Fenimore はこの prompt NO 生成が平衡 O 原子濃度と拡大 Zeldovich 機構によって説明でき

ず、炭化水素燃料に固有なものであることから、拡大 Zeldovich 機構以外の CH , C_2 などの炭化水素分解生成物と窒素分子との反応が prompt NO 生成の主たる原因であるとの説を提唱した。一方、

(1-5)
Bowman は衝撃波管を用いた高温領域における実験的研究から、火炎反応帯近傍に O 原子が平衡濃度以上に存在することを確認し、このような平衡濃度以上に存在する O 原子を考慮に入れば、拡大 Zeldovich 機構により prompt NO 生成を説明できるとの説を提唱した。このように prompt NO に関してはその生成機構さえ十分明らかにされていないが、これは prompt NO 生成が予混合火炎反応帯内の化学反応と密接に結びついているため、活性基濃度と強く関連しており、これから活性基濃度の測定ないしは理論的予測が困難なことになっている。

このように活性基濃度は予混合火炎における thermal- NO 生成において重要な役割をはたしているにもかかわらず、これまで活性基濃度として平衡濃度

(1-6)

(1-7)
や部分平衡濃度を用いた検討しか行われておらず、
火炎反応帯近傍における活性基濃度の測定や、熱流
体力学の基礎方程式を数値的に解き、活性基濃度を
理論的に予測しようとする試みはなされていない。

以上説明した thermal-NO の生成を抑制する技
術の一つとして燃焼装置に水または水蒸気を添加す
る方法がある。燃焼装置への水添加の影響としては
温度低下などの物理的影響と、未燃混合気中に H_2O
が存在することによる化学動力学的影響をあげるこ
とができる。このうち物理的影響としては温度低下
により拡大 Zeldovich 機構を経由する NO 生成量
(1-8)
が減少することが知られている。一方、化学動力学

的影響としては火花点火機関における水添加による
pre-ignition, detonation の抑制や火炎速度, す

(1-9)
す生成に対する影響(1-10)が知られているだけであり、N
O 生成に対する化学動力学的影響については全く明
らかにされていない。

予混合火炎と対照的な燃焼形態として拡散火炎が

ある。予混合火炎における NO 生成機構についてはこれまで説明したように比較的よく研究されているが、実用燃焼器の多くで用いられている拡散火炎における NO 生成機構についてはその生成が Zeldovich 機構によるのか、それ以外の機構によるのかさえもまだ十分明らかにされていない。

拡散火炎においては、拡散が支配的役割をはたしているため、予混合火炎に比べて火炎構造が複雑であり、反応帯内の化学反応と密接に結びついている窒素酸化物の生成過程を理論的に解明することは困難であると考えられてきた。このようなことから、これまで層流⁽¹⁻¹¹⁾拡散火炎や乱流⁽¹⁻¹²⁾拡散火炎における NO 生成に関する実験的研究が主として行われてきたが、火炎反応帯内における活性基濃度の測定または熱流体力学に基礎を置く活性基濃度の理論的予測が行われていないため、拡散火炎における NO 生成が Zeldovich 機構によるのか、それ以外の機構によるのかについての最終的な結論は得られていない。

層流火炎の理論モデルとしては火炎面における反応速度が無限大との仮定に基づく、Burke と Sch⁽¹⁻¹³⁾mann によるモデルが提唱され、火炎位置の予測などに用いられてきたが、このようなモデルないしは素反応群を簡略化したモデルに基づいては、NO等の環境汚染物質排出量を理論的に正しく予測することは非常に困難である。

層流拡散火炎の構造を解明し、層流拡散火炎におけるNO生成機構を明らかにするためには、流れ場が比較的単純で理論計算結果との比較検討の容易な層流拡散火炎について実験的研究と理論的研究を行う必要があるが、そのような基礎的研究の例はない。

1・2 本研究の目的

本研究は燃焼に伴い生成される環境汚染物質のうち窒素酸化物の生成機構を解明し、排出量の低減化をはかることを目的としている。燃焼に伴い生成される窒素酸化物には空気中の窒素分子に起因する thermal-NO と燃料中の窒素化合物に起因する fuel-NO とがあるが、本研究では空気中の窒素分子に起因する thermal-NO のうちでも特に未解明の点が多く残されている prompt NO 生成機構の解明に重点を置き、予混合および拡散火炎における thermal-NO の生成に関する基礎的研究を行っている。

Prompt NO の生成は反応帯内の化学反応と密接に結びついているため非常に複雑であり、その生成機構を理論的に解明することは困難であると考えられてきた。そのためこれまでには窒素酸化物の生成に関する実験的研究が主として行われてきており、理論的研究としては活性基濃度として平衡濃度や部分

平衡濃度を用いた簡単な解析しか行われていない。

本研究では窒素酸化物の生成機構を解明するためには実験的研究と熱流体力学に基礎を置く理論的研究との正確な比較検討が必要であると考え、このような観点からまず最も基礎的な場合として層流予混合一次元火炎を取り上げ、活性基の濃度測定を含む実験的研究と詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果との比較検討を行っている。

このような検討の第一段階として本論文の第2章「予混合火炎における Thermal-NO 生成に関する実験的研究」では、減圧して位置的分解能を向上させた $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 一次元予混合火炎を用いて主として燃料過濃域での温度分布、活性基濃度分布、安定化学種濃度分布の測定を行い、prompt NO 生成特性を明らかにするとともに、prompt NO 生成に対する拡大 Zeldovich 機構およびシアン化合物を経由する反応の寄与を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するために、特に不安定

化学種については電子スピン共鳴装置を用いて測定したNO濃度分布および熱電対を用いて測定した温度分布と比較検討することにより, prompt NO生成に対する拡大Zeldovich機構の寄与を明らかにする。さらにイオン電極法によりシアン化合物の濃度測定を行い, prompt NO生成に対するシアン化合物を経由する反応機構の寄与について検討を行う。

Prompt NOの生成は火炎反応帯内の化学反応と密接に結びついており, その生成機構を解明するためには反応帯内における化学反応を考慮に入れた理論的研究が必要である。さらに実用上重要な拡散火炎におけるNO生成機構を解明するためには, 炭化水素燃料と非炭化水素燃料の両者について広い温度範囲, 当量比範囲にわたりNOの生成を説明できる反応機構を見出すことが必要である。このような観点から本論文の第3章「予混合火炎におけるThermal-NO生成に関する理論的研究」においては最も基礎的な場合として $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ および $\text{CO} -$

$H_2 - O_2 - N_2$ 混合気の減圧層流予混合一次火炎をとりあげ、広い温度範囲、当量比範囲にわたる NO 生成機構、特に未解明な点が多く残されている燃料過濃な火炎反応帯内における NO の生成機構を理論的研究と実験的研究の正確な比較検討から明らかにすることを目的としている。

この目的を達成するために、理論的研究として拡散などの輸送過程を正確に考慮に入れた基礎方程式 (1-14) の数値計算を行い、まず Peeters らによる安定成分、活性基濃度分布の実測値と数値計算結果の比較からメタン酸化に関与する素反応群および速度定数の妥当性の検討を行う。さらに $CO - H_2 - O_2 - N_2$ 混合気についての数値計算結果と濃度測定結果との比較から、非炭化水素燃料である水素・一酸化炭素混合気の火炎反応帯内における NO 生成に関する問題点を明らかにし、また $CH_4 - O_2 - N_2$ 混合気についての数値計算結果と濃度測定結果との比較から、prompt NO 生成に関与する素反応およびその速度

定数を明らかにする。このような理論的研究と測定結果との対比から炭化水素燃料、非炭化水素燃料の両者に対して、広い温度範囲、当量比範囲にわたるNO生成の理論的予測を可能にし、NO排出量低減法に対する熱流体力学的基礎付けを行うことを目指している。

NO生成抑制技術の一つとして燃焼装置に水または水蒸気を添加する方法があるが、燃焼装置への水添加の影響については不明な点が多く残されている。

NO_x生成に対する水または水蒸気添加の影響としては温度低下とそれにとまなう拡大 Zeldovich 機構⁽¹⁻⁸⁾を経由するNO生成量の低減が知られているが、未燃混合気中にH₂Oが存在することによるNO生成に対する化学動力学的影響については明らかにされていない点が多く残されている。

このようなことから本論文の第4章「水蒸気添加による予混合火炎の Thermal-NO 生成の抑制」においては水蒸気添加のNO生成に対する影響を実験

的、理論的に明らかにすることを目的としている。

この目的を達成するために火炎最高温度を制御した

メタン-空気の層流予混合-次元火炎について種々

の濃度の水蒸気を添加してNO濃度分布の測定を行

い、水蒸気添加のNO生成に対する化学動力学的影

響を実験的に明らかにしている。さらに実験に対応

する層流予混合-次元火炎について理論計算を行い、

NO濃度についての理論計算結果と測定結果との比

較検討から、水蒸気添加のNO生成に対する化学動

力学的影響を理論的に明らかにする。またメタン-

空気予混合断熱次元火炎に対する理論的研究から

H, OH, Oなどの活性基濃度に対する水蒸気添加

効果を明らかにし、さらに断熱火炎におけるNO,

COなどの環境汚染物質濃度に対する水蒸気添加の

影響を理論的に明らかにする。

燃焼に伴うNO生成機構に関し、予混合火炎につ

いてはその生成機構はかなりよく研究されているが、

実用燃焼器の多くで用いられている拡散火炎におけ

る NO 生成機構については、その生成が拡大 Zeldovich 機構によるものか、それ以外の機構によるのかさえもまだ十分明らかにされていない。層流拡散火炎の理論モデルとしては、火炎面における反応速度が無限大との仮定に基づく Burke と Schumann によるモデル⁽¹⁻¹³⁾が提唱され、火炎位置の予測などに用いられてきたが、このようなモデルはいは素反応群を簡略化したモデルに基づいては NO 等の環境汚染物質排出量を理論的に正しく予測することは非常に困難である。

このようなことから本論文の第5章「層流拡散火炎における Thermal-NO 生成に関する研究」においては層流拡散火炎の構造を解明し、層流拡散火炎における NO 生成機構を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するために流れ場が比較的単純で理論計算結果との比較検討の容易な二次元平行層流拡散火炎について理論的および実験的研究を行っている。実験的研究としては $\text{CH}_4 - \text{H}_2 -$

N_2 混合気を燃料とし、空気を酸化剤とした二次元平行層流拡散火炎内の流速分布、温度分布、安定化学種濃度分布、 NO 濃度分布の測定を行っている。

また理論的研究としては詳細な素反応群を考慮に入れ、質量保存式、運動量保存式、化学種保存式を数値計算により解き、その理論計算結果と実験結果との比較から層流拡散火炎の構造および NO 生成機構を明らかにする。

最後に第6章「結論」では、第1章から第5章までに得られた結論をまとめて総合的な結論を述べる。

第2章

予混合火炎における Thermal-
NO 生成に関する実験的研究

2.1 ま え が き

化石燃料を燃焼させ、その熱エネルギーを利用する装置や燃焼ガスそのものを作動流体とする内燃機関では酸化剤として空気をを用いることが多く、その燃焼過程における化学反応の結果、空気中の窒素分子が酸化されNO, NO₂などの窒素酸化物が生成される。このような、空気中の窒素分子に起因する窒素酸化物は Thermal-NO と呼ばれているが、それらは光化学スモッグなどの大気汚染の原因物質の一つであることが明らかとされている。⁽²⁻¹⁾ 大気汚染を防止するためには燃焼装置から排出される Thermal-NO などの環境汚染物質濃度を減少させることが必要であるが、そのためには窒素酸化物の生成機構について十分な知見を得なければならない。

燃料希薄状態での炭化水素-空気火炎後流におけるNO生成は次の反応からなる拡大 Zeldovich 機構により、かなりよく説明することができる。⁽²⁻²⁾





しかし燃料過濃な場合には平衡O原子濃度とZeldovich機構により予測されるよりもかなり多量のNOが火炎反応帯近傍において生成されることが観察されており、このNOは prompt NO と呼ばれている。

(2-3) Fenimore はこの prompt NO の生成機構について炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を含む機構によるとの示唆を行っており、また Bowman は平衡濃度よりもはるかに多く存在する原子濃度を考慮に入れれば拡大Zeldovich機構により prompt NO の生成を説明できるとしている。しかし prompt NO の生成が炭化水素分解生成物と窒素分子との反応によるものか、あるいは原子の超過平衡濃度によるものかについての最終的な結論は得られていない。

このような観点から本章においては減圧して位置的分解能を向上させた $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 一次元予混合火炎を用いて、主として燃料過濃域での温度分

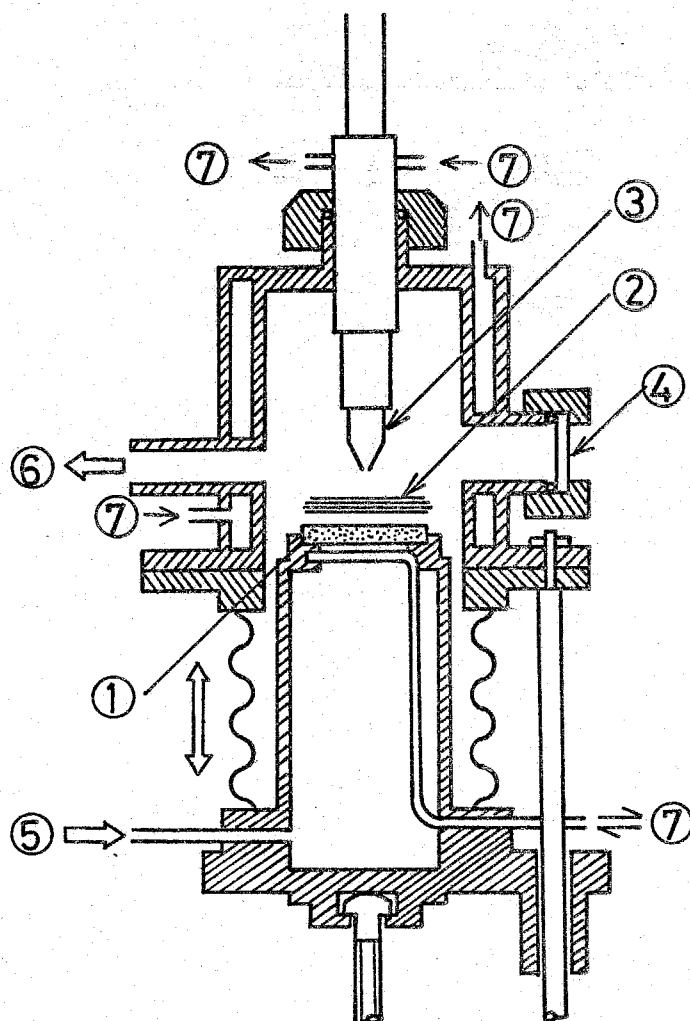
布, 活性基濃度分布, 安定化学種濃度分布の測定を行い, prompt NO 生成特性を明らかにするとともに, prompt NO 生成に対する拡大 Zeldovich 機構およびシアン化合物を経由する反応の寄与を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するために, 特に不安定化学種については電子スピン共鳴装置を用いてその濃度測定を行い, 化学発光法を用いて測定した NO 濃度分布および熱電対を用いて測定した温度分布と比較検討することにより, prompt NO 生成に対する拡大 Zeldovich 機構の寄与を明らかにする。さらにイオン電極法によりシアン化合物の濃度測定を行い, prompt NO 生成に対するシアン化合物を経由する反応機構の寄与について検討を行う。

2・2 実験装置および測定方法

2・2・1 実験装置

本研究においてはできるだけ測定場を単純にするために一次えき混合火炎を用いている。また反応帯の厚さを厚くし、位置的分解能を向上させるために燃焼室内を0.1気圧に減圧して実験を行っている。燃焼料としてはメタンを用いており、酸化剤としては酸素と窒素の混合気を用いている。メタン、酸素、窒素はそれぞれオリフィスと調圧器によって流量を調節された後、浮子面積式流量計により流量が測定されている。燃焼室内の圧力はロータリー真空ポンプで排気量を調節することにより0.1気圧に保たれている。また真空ポンプの脈動が燃焼室内に影響を与えるのを防ぐためにサージタンクが設けられている。

図2・2-1にバーナー部の詳細図を示す。一次えき火炎を得るために直径40 mm, 厚さ5 mmのステンレス鋼製の多孔質板が用いられており、多孔質板



- ① Porous Plate Burner
- ② Flame
- ③ Sampling Probe
- ④ Viewing Window
- ⑤ $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ Mixture
- ⑥ To Vacuum Pump
- ⑦ Cooling Water

图 2-2-1

の下部は水により冷却されている。燃焼室上部には直径 20 mm の測定孔が設けられており、ここから熱電対およびサンプリングプローブを挿入して中心軸に沿った温度分布、濃度分布の測定ができるようになっている。また測定位置は熱電対あるいはサンプリングプローブを固定し、バーナーポートを上下に移動させることにより変化させている。

2.2.2 温度測定

温度測定は、火炎温度が 2000 K 程度の高温となるため素線径 40 μm の白金-白金 13% ロジウム熱電対を用いて行った。また触媒反応にもとずく測定誤差を防ぐために表面をケイ素酸化物で被覆してある。

火炎中におけるような高温下では熱電対からのふく射によるエネルギー損失が大きくなる。一方、本実験で使用した熱電対では素線の軸方向には温度勾配は存在せず、素線を通しての熱伝導は無視する。

このようなことから本実験においては熱電対指示温度に対して次式によりふく射熱損失の補正を施して気体温度を求めた。

$$T_g = T_{T.C.} + \frac{\varepsilon \sigma}{\alpha} (T_{T.C.}^4 - T_r^4) \quad \dots (2.2-1)$$

ここで α は熱伝達率， ε はふく射率， σ はステファン・ボルツマン定数， T_g は燃焼ガス温度， $T_{T.C.}$ は熱電対指示温度， T_r は室温である。上式中の α の値は円筒への強制対流熱伝達の相関式⁽²⁻⁵⁾

$$Nu = 0.42 Pr^{0.2} + 0.57 Pr^{0.33} Re^{0.5} \quad \dots (2.2-2)$$

⁽²⁻⁶⁾を用いて求め、物性値としては燃焼ガスの物性値を用いた。またふく射率 ε としては、実験的に求められたケイ素酸化物を被覆した白金・白金13%ロジウム熱電対のふく射率を用いた。図2.2-2に、使用したふく射率を温度の関数として示す。

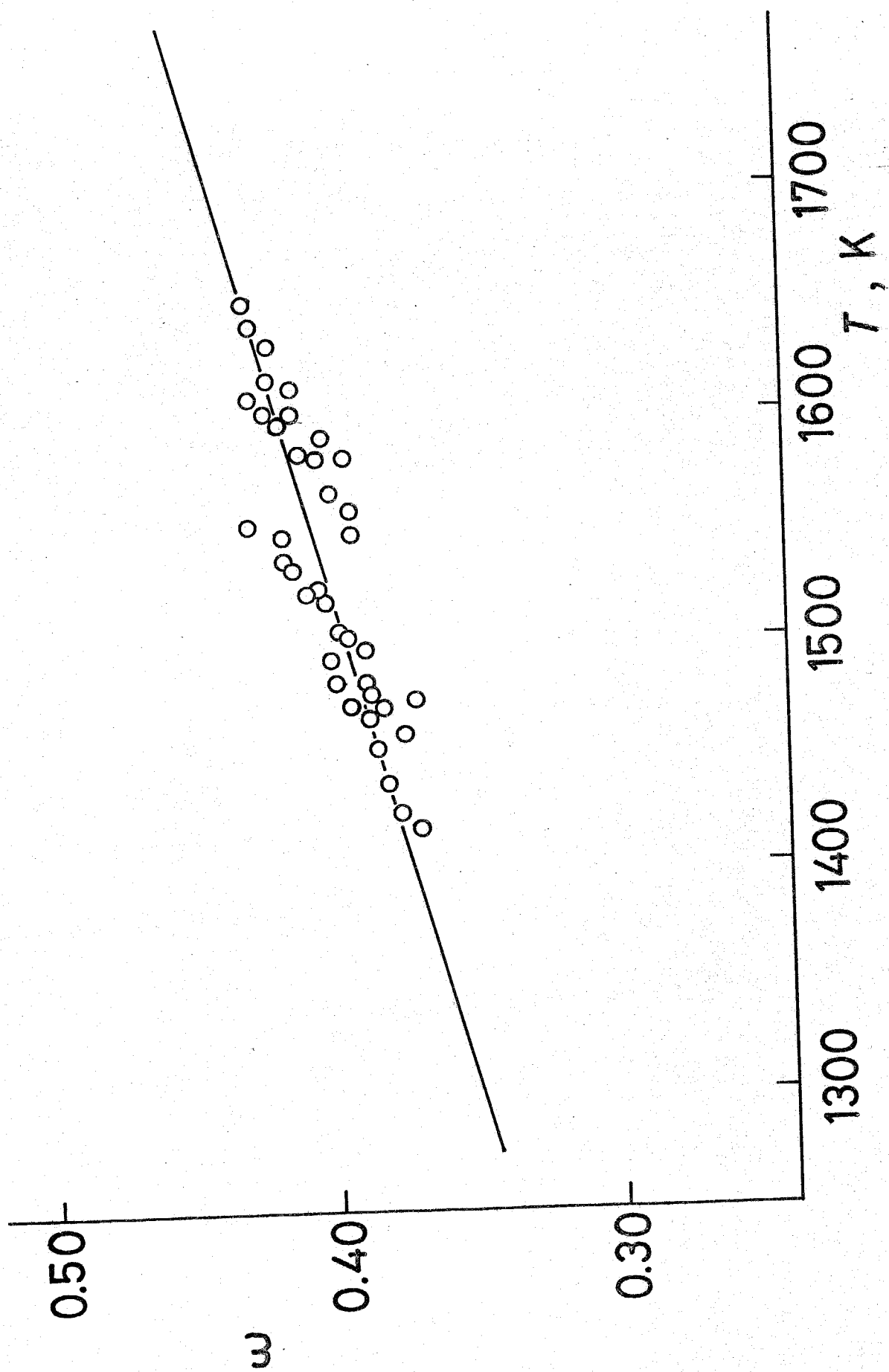


图 2·2-2

2・2・3 安定化学種濃度測定

安定化学種の濃度測定はガスクロマトグラフィーを用いて行った。使用したサンプリングプローブは石英ガラス製であり、先端孔の直径は約0.3 mmである。試料ガスは真空容器内に納められたゴム製の集気袋に収集される。安定成分のうち H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO の濃度測定には充填剤としてモレキュラーシーブを用い、キャリアーガスとして He ガスを用いた。また CO_2 の濃度測定には、充填剤としてポラパック S を、またキャリアーガスとして He ガスを用いた。

2・2・4 不安定化学種濃度測定

試料ガスの採取は先端に直径0.6 mm の孔をあけた外径11 mm の石英ガラス製のサンプリングプローブを用いて行った。この際、測定を低温で行い、装置の感度を増加させるために石英管は先端の10 mm を除いて水冷銅パイプでおおわれている。

サンプリングプローブは排気量 3000 l/min の大型真空ポンプにつながれており、測定時のプローブ内の圧力は約 0.25 Torr に保たれている。磁場中におかれた ESR キャビティーには導波管により電磁波が搬送されており、活性基がこのキャビティーを通過する際に電子共鳴吸収がおこり、第2章第3節に示す測定原理により活性基の濃度測定を行うことができる。

一般に活性基は反応性が高く、サンプリングプローブ内表面において再結合反応を生じる。この表面反応の影響を少なくし、定常な表面状態を得るために、マイクロ波放電装置により表面処理を行った。

この表面処理を行う際には、真空ポンプによりプローブ内圧力を低下させ、マイクロ波放電によりプローブ内に多量の活性基を生ぜしめ、この活性基の表面における再結合反応を利用して定常な表面状態を得た。

2・2・5 NO濃度測定

NO濃度測定の際の試料ガスの採取は安定化学種濃度測定の場合と同様な方法により行った。また、NO濃度の測定には化学発光式窒素酸化物分析計を用いた。これはNOとO₃との反応により生じたNO₂のうち、励起状態にあるものが基底状態にもどる際の近紫外領域における化学発光現象を利用してNO濃度を測定するものであり、測定濃度範囲は1 ppmから1%である。

2・2・6 シアン化合物濃度測定

シアン化合物はイオン電極法を用いて濃度測定を行った。この方法は試料ガス中のシアン化合物を、0.1規定のNaOH溶液に吸収させ、この溶液中のCN⁻イオン濃度をシアンイオン選択電極の電極電位として測定し、シアン化合物の濃度を知るものである。試料ガスは先端に0.3 mmの孔をあけた石英製サンプリングプローブと、耐熱バルブを通して試

料採取容器である 3 l のフラスコへ導入される。

HCN は熱水・冷水の両者に対して溶解度が無限大であることを考慮して、サンプリングプローブからフラスコまでの配管を電気ヒーターにより $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ に加熱し、水蒸気の凝縮を防いだ。本実験の対象とする HCN 濃度は $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$ と低く、イオン濃度と電極電位間の関係が非線形領域に入っているため、五種の標準溶液を用いて、イオン濃度と電極電位間の校正を行った。

イオン電極法では CN^- イオン濃度を測定するため HCN のみならず $(\text{CN})_2$, CN などの濃度も同時に測定する可能性がある。しかし平衡計算から燃焼ガス中の $(\text{CN})_2$, CN などの濃度は HCN 濃度の $1/100$ 以下であることが明らかとなったため、イオン電極法で測定されたシアン化合物はすべて HCN であると考えることができる。

2・3 ESRによる活性基濃度の測定

2・3・1 電子スピン共鳴(ESR)の原理

自転している電子は固有角運動量をもつが、これを電子スピン、略してスピンという。この角運動量に付随して、電子はスピン方向に磁気モーメントをもっている。スピンに関する不対電子をもつ常磁性物質が磁場中におかれると、磁気モーメントの配列により、不対電子は有限個のエネルギー準位に分かれる。これをゼーマン分裂と呼ぶが、このゼーマン分裂のために磁場中に置かれた常磁性物質に電磁波をあてるとエネルギーの吸収がおこる。この現象を電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance)と呼ぶ。

磁気モーメント μ をもつ物質が強さ H の磁場中に置かれると、次式に示す磁気エネルギーを生ずる。

$$E = -\mu H \cos \theta \quad \text{--- (2.3-1)}$$

ここで θ は μ と H のなす角である。

一方、一般に多電子系を論ずる場合も考えて、ス

スピンの角運動量を S で表わすと、付随する磁気モーメントは次のように表わされる。

$$\mu_s = -g\beta S \quad \text{--- (2.3-2)}$$

ここで g は Landé の g 因子, β はボーア磁子である。磁場方向を z 軸にとり, H , S の z 成分を H_z , S_z とすると (2.3-1), (2.3-2) 式から磁気エネルギーの値は次のようになる。

$$E = g\beta H_z S_z \quad \text{--- (2.3-3)}$$

S_z は $1/2$ か $-1/2$ のいずれかであるから、それに応じて電子は $1/2 g\beta H_z$ か $-1/2 g\beta H_z$ のエネルギー値をとる。従ってゼーマン準位のエネルギー差は次のようになる。

$$\Delta E = g\beta H_z \quad \text{--- (2.3-4)}$$

電磁波に対して電子が示すこの ΔE にあたる共鳴吸収現象が ESR である。その際、吸収される電磁エネルギーは量子単位で $h\nu$ に等しくなければならぬから (2.3-4) の左辺を $h\nu$ に等しくおいて次式が成立する。

$$h\nu = g\beta H_z \quad \dots (2.3-5)$$

本研究では不安定化学種の濃度測定に日本電子製電子スピン共鳴装置JES-PX2型を用いたが、これは(2.3-5)式において ν を固定し、 H_z をわずかに変化させることにより、ある磁場強さを中心としての吸収を測定するものである。

2.3.2 ESRによる活性基濃度の定量法

ESRによる活性基濃度の定量法には、スピン濃度の絶対数を測定する絶対測定法と、既知スピン濃度物質と比較して未知濃度物質のスピン濃度を定量する比較法とがある。このうち絶対測定法は多くのパラメータの制御や測定に際してスペクトロメータの高い安定性が必要とされるなど困難をともない、これまで用いられてきた例も少ない。このような観点から本研究においては比較法を用いて活性基濃度の測定を行った。

比較法において標準気体として用いられる安定な

常磁性気体として、 O_2 と NO があるが、 OH 基のように吸収モーメントが電気的雙極子によるものを測定する場合には NO を、また原子などの磁氣的雙極子によるものを測定する場合には O_2 を用いなければならない。磁気共鳴吸収の強度はその複素帯磁率の虚数部 χ'' に比例するため、吸収モーメントが磁氣的雙極子による物質のスピン数と全吸収強度の関係は次式で与えられる。⁽²⁻⁷⁾

$$N_u = C_1 \left(\frac{2kT}{h\nu_0 \eta_+ \beta} \right) \int_0^\infty \chi''_u dH \quad \dots (2.3-6)$$

ここで N_u は求めるスピン数、 C_1 は定数、 η_+ は空洞充填率であり、積分は吸収線の面積を示す。また既知スピン濃度 (N_r) の標準気体との比は次式⁽²⁻⁷⁾で与えられる。

$$N_u/N_r = C_2 \left(\int_0^\infty \chi''_u dH / \int_0^\infty \chi''_r dH \right) \quad \dots (2.3.7)$$

ここで C_2 は定数であり、標準気体と未知濃度物質の組により決まるものである。

一方、吸収モーメントが電気的雙極子による物質のスピンの数と全吸収強度の関係は次式で与えられる。⁽²⁻⁸⁾

$$N_u = \frac{C_1}{\mu_u^2} \left(\frac{kT\beta}{h\nu_0} \right) \int_0^\infty \chi'' dH \quad \dots (2-3-8)$$

ここで N_u は (2-3-6) 式と同様に求めるスピンの数、 C_1 は定数であり、 μ_u は電気雙極子モーメントをあらわしている。したがって吸収モーメントが電気的雙極子による場合にも既知スピン濃度 (N_r) の標準気体との比は (2-3-7) 式で与えられる。

ESR スペクトルのシグナルは記録計には磁場強さ H に対する複素帯磁率の虚数部 χ'' の一階微分の形 ($d\chi''/dH$) で示される。従ってこのシグナルを2回積分することによって全吸収強度 $\int_0^\infty \chi'' dH$ を求めることができる。

本実験においては ESR を用いて O_2 , O , H , OH の濃度測定を行ったが、吸収モーメントが磁氣的雙極子による O_2 , O , H 濃度測定の際には O_2 を、また電気的雙極子による OH については NO を

標準気体として用いた。 O_2 , NO はともに安定な常磁性気体であり, かなり強い吸収シグナルを示す。

図 2.3-1, 2.3-2 に測定により得られた O_2 と NO の ESR スペクトルを示す。本実験ではこれらのスペクトルのうち O_2 についてはマイクロ波周波数 9.17 GHz , 磁場強さ 6485 Gauss 付近にあらわれるスペクトルを選んだ。(図 2.3-3 参照)

また, NO については積分の際の base line の位置の関係から, マイクロ波周波数 9.12 GHz , 磁場強さ 8250 Gauss 付近のスペクトル (a) を用いた。

(図 2.3-4 参照) これら O_2 , NO を標準気体として用いた場合の H , O , OH に対する C_2 の値を表 2.3-1 に示す。

既知濃度の標準気体の吸収強度はサンプリングプローブ内に純粋の O_2 または NO を流入させ, ESR により測定した。その際, 変調度と増幅度の補正を行い, さらに ESR 空洞後方の真空計によりサンプリングプローブ内の圧力を測定し, 次式によりモ

$\nu = 9.17 \text{ GHz}$
Mod. 5.0 Gauss
Amp. 5.6
 $P = 0.23 \text{ Torr}$

O₂ Spectrum

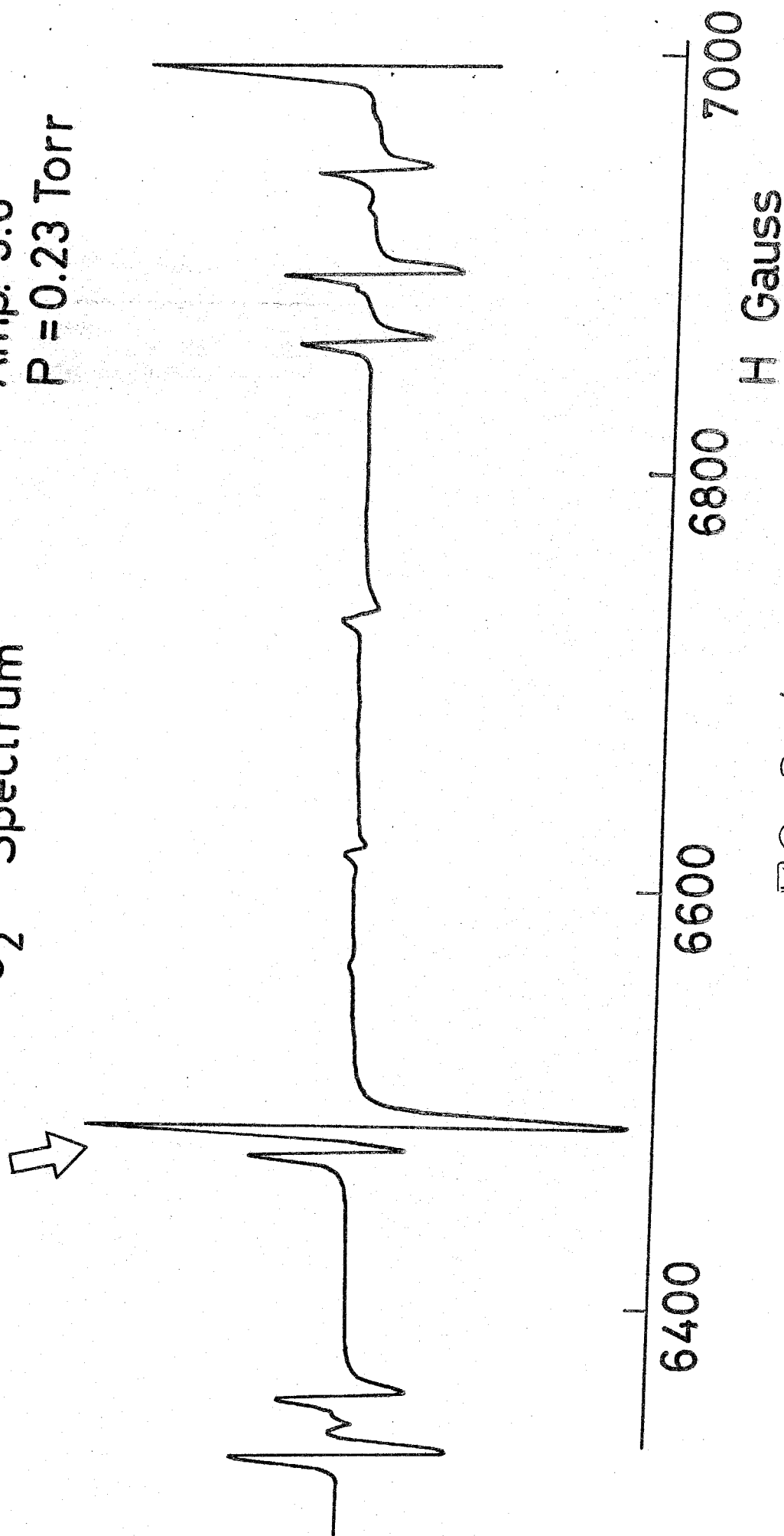
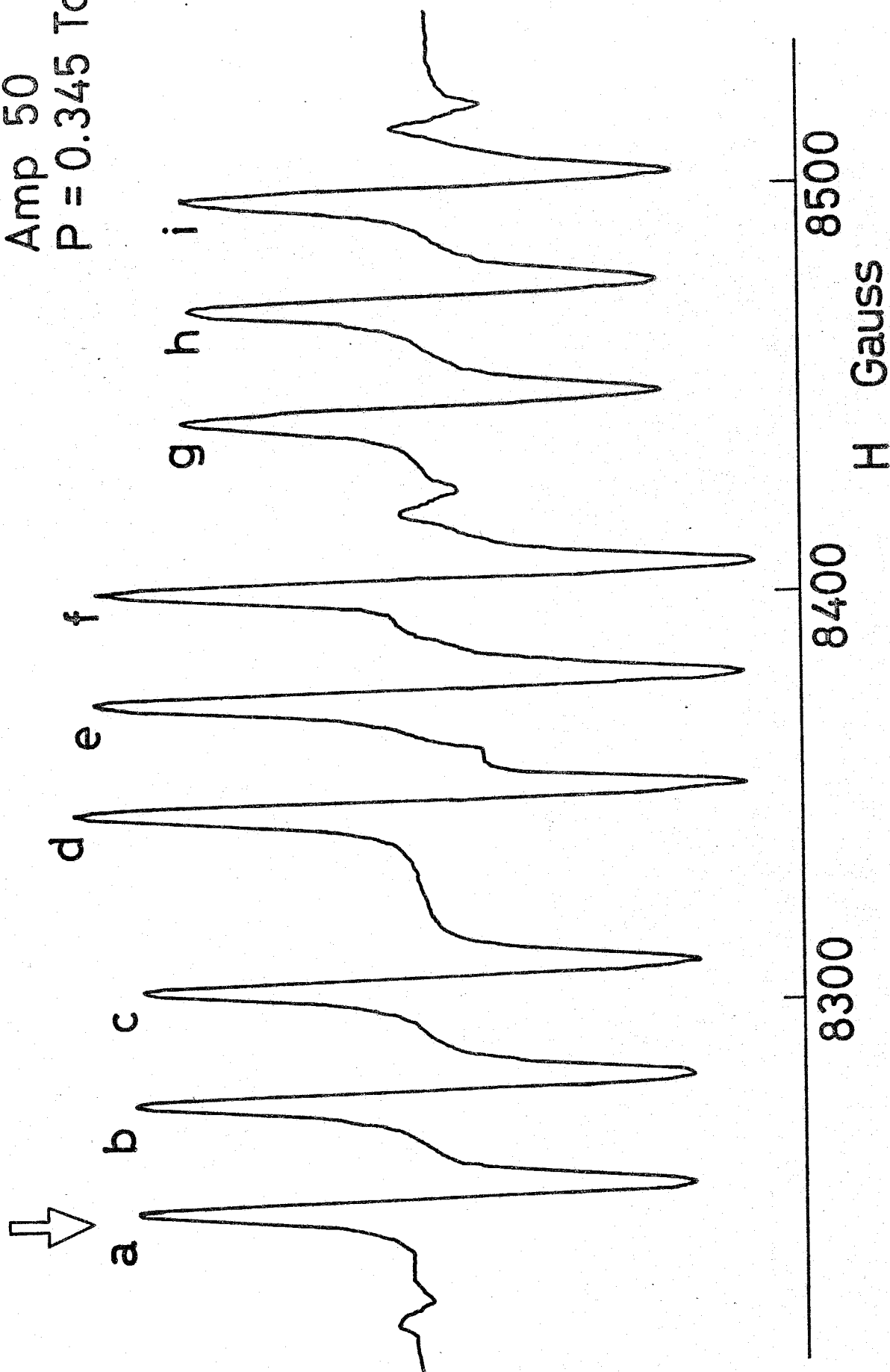


图 2 · 3 - 1

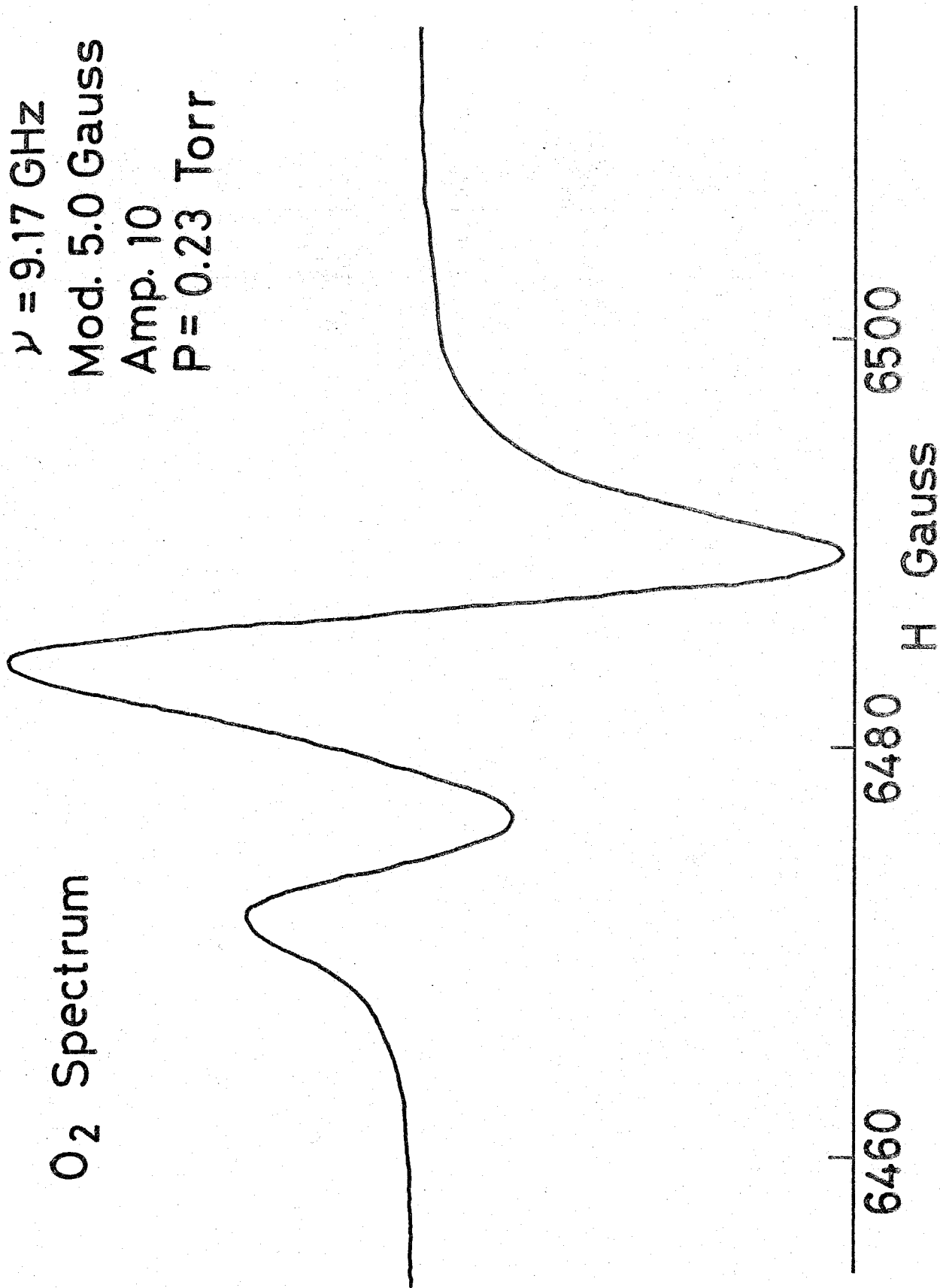
NO Spectrum

$\nu = 9.12 \text{ GHz}$
Mod. 6.3 Gauss
Amp 50
P = 0.345 Torr



O₂ Spectrum

$\nu = 9.17 \text{ GHz}$
Mod. 5.0 Gauss
Amp. 10
P = 0.23 Torr



2.3-3

$\nu = 9.12 \text{ GHz}$
Mod. 2.0 Gauss
Amp. 79
P = 0.23 Torr

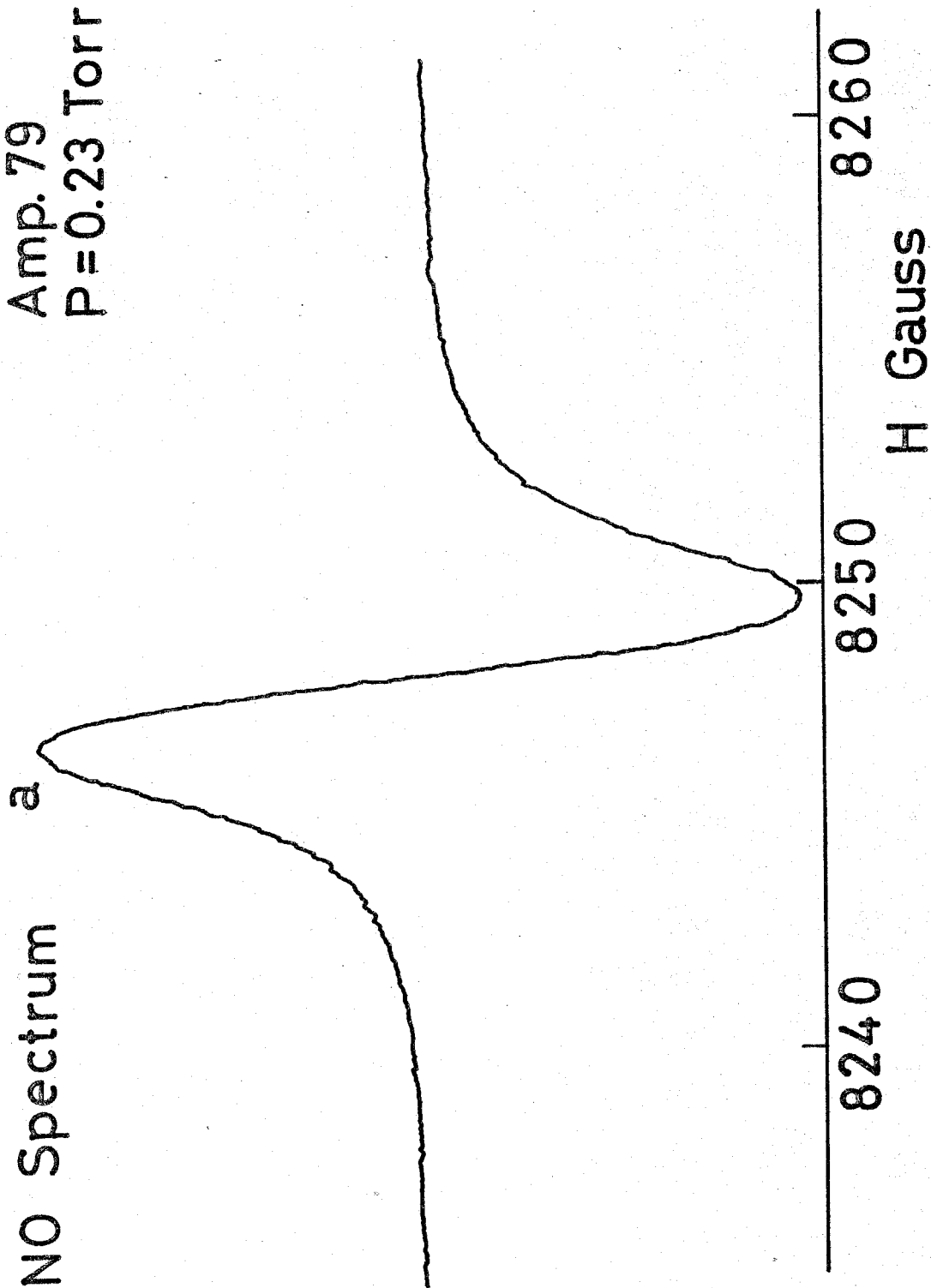


图 2.3-4

(2-7)
ル分率を求めた。

$$\frac{X_u}{X_r} = C_2 \frac{\int_0^\infty X''_u dH}{\int_0^\infty X''_r dH} \cdot \frac{P_r}{P_u} \quad (2-3-9)$$

ここで X はモル分率を, P は測定時のプローブ内の圧力を示している。

表 2-3-1 H, O, OH に対する C_2 の値

化学種	H	O	OH
標準気体	O_2	O_2	NO
スペクトル	one line of doublet	six line composite	three line composite
C_2	5.48×10^{-2}	5.64×10^{-3}	2.70×10^{-4}
参考文献	2-7	2-7	2-8

H原子は電子スピン, 核スピンの相互作用 (超微細相互作用) により, 2本の吸収スペクトルをもつ。

(図 2-3-5) 参照。H原子のシグナルは半値幅が小さく, ピークの高さも大きくはっきりしているので非常に確認しやすい。実際の定量には2本のシグ

ナルのうち 3500 Gauss 付近のものを選んだ。この場合の C_2 の値は 5.48×10^{-2} である。

O 原子はマイクロ波周波数 9.12 GHz, 磁場強さ 4360 Gauss 付近を中心に約 11 Gauss 離れた 2 本の吸収スペクトルとその間の 4 本の吸収スペクトルを示す。本実験ではこの 6 本のスペクトルが縮退したシグナルを用いて濃度の測定を行った。(2.3-6 参照)。この 6 本のスペクトルが縮退したシグナルに対する C_2 の値は 5.64×10^{-3} である。

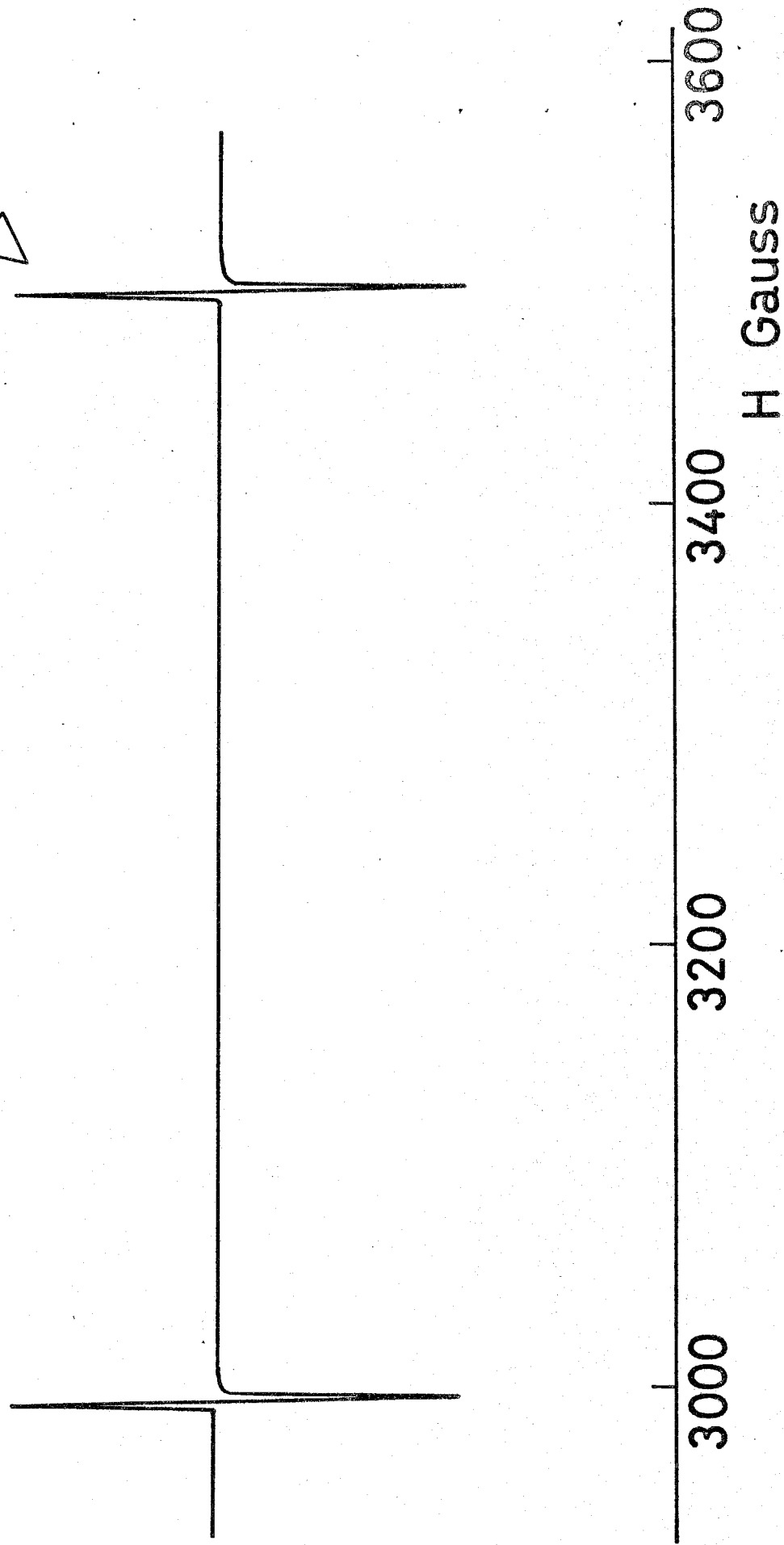
OH 基も不対電子をもっているため、その基底状態は常磁性であり、その磁気エネルギー準位間の共鳴吸収が可能である。OH 基には 9.17 GHz, 5700 Gauss 付近に 3 本の吸収スペクトルが 2 組ある。

本実験ではこの 2 組の吸収スペクトルがそれぞれ 1 本に縮退した 2 本のシグナルを得ることができた。このスペクトルに対する C_2 の値は 2.70×10^{-4} である。実際の測定では 2 本のシグナルが互いに干渉しており、定量のためにはシグナルの相互作用に対

する修正をほどこす必要がある。図2.3-7には、OH基の実測シグナルが実線で、また2本のシグナルの相互作用による base line のずれに対して修正をほどこしたシグナルが破線で示されている。

H atom Spectrum

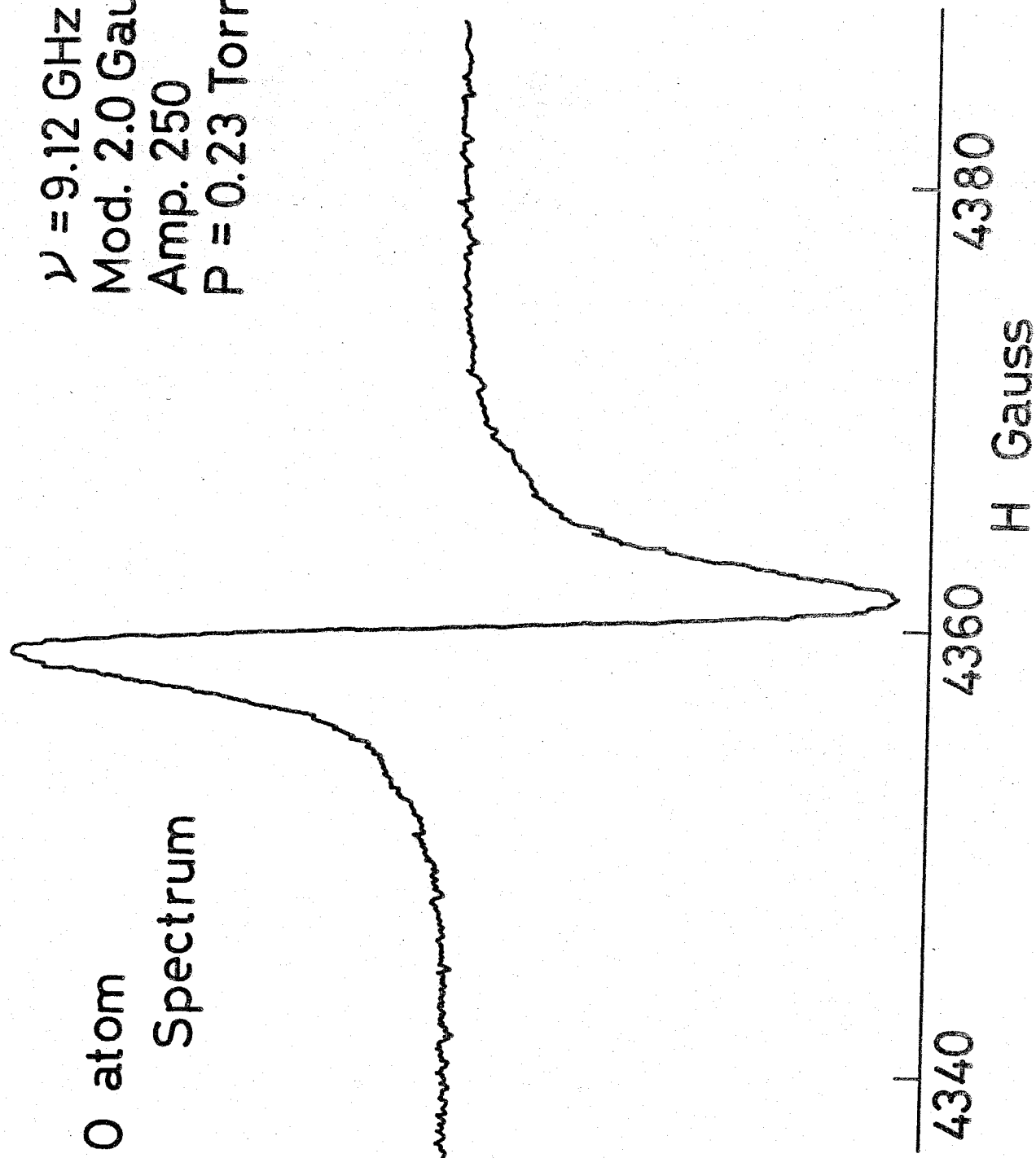
$\gamma = 9.17 \text{ GHz}$
Mod. 5.0 Gauss
Amp. 7.1
P = 0.23 Torr



2.3-5

$\nu = 9.12 \text{ GHz}$
Mod. 2.0 Gauss
Amp. 250
P = 0.23 Torr

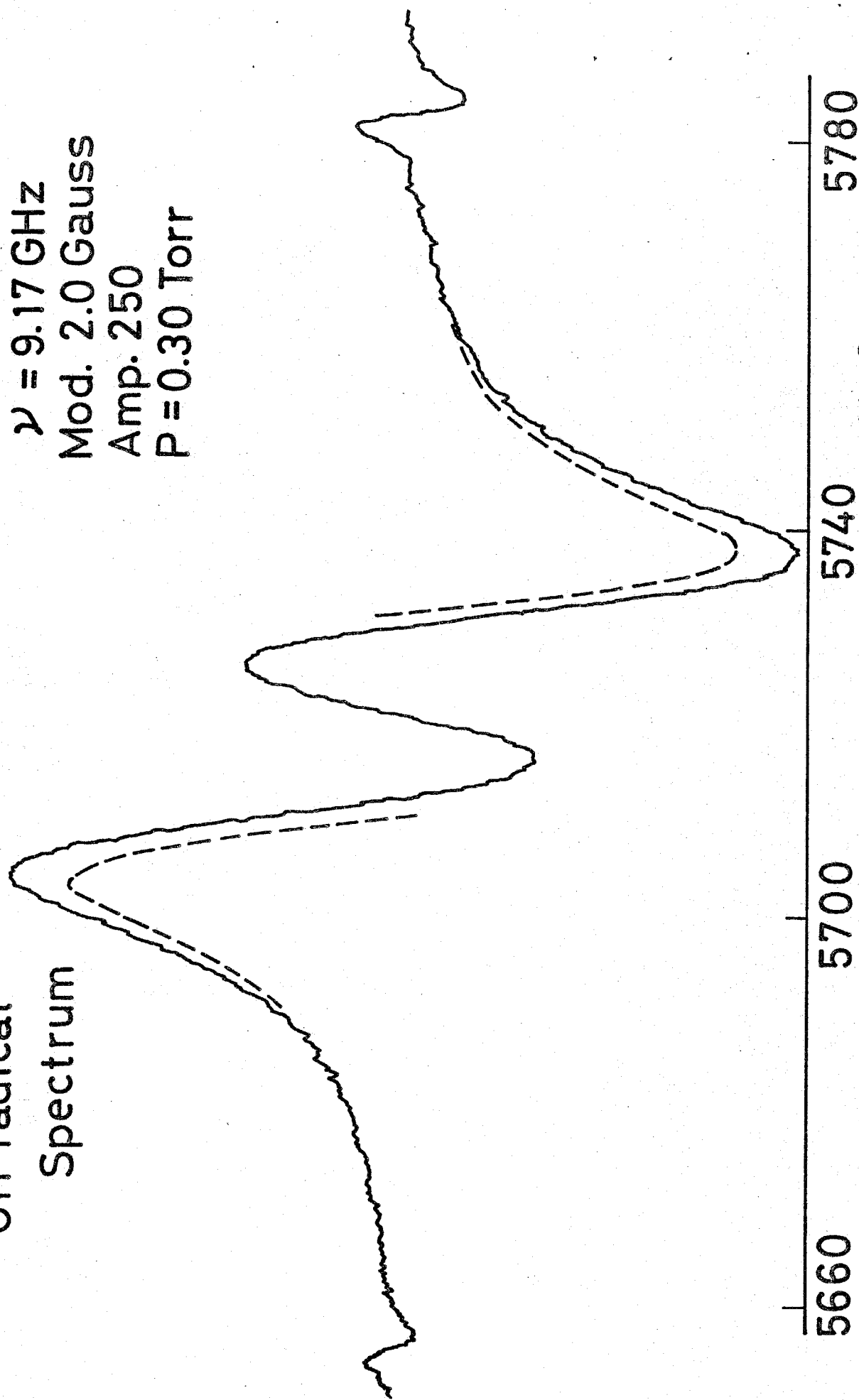
O atom
Spectrum



2.3-6

OH radical
Spectrum

$\nu = 9.17 \text{ GHz}$
Mod. 2.0 Gauss
Amp. 250
P = 0.30 Torr



H Gauss

2・3・3 活性基濃度の測定結果

活性基濃度の測定結果を温度分布とともに図2・3-8~10に示す。 N_2/O_2 比は2.9, 燃焼室内圧力は0.11気圧であり, 当量比 ϕ は1.0~1.4まで変化している。図中縦軸は活性基濃度および温度をあらわしており, 横軸はバーナー面からの距離をあらわしている。温度は $y=5\sim 10\text{ mm}$ の位置で急激に上昇し, 最高温度に達した後ほぼ一定に保たれ, 火炎帯後流においてわずかな温度低下が観察されている。

O原子は温度が最高値に達する $y=9\sim 10\text{ mm}$ において急激に生成され, 最高濃度に達した後, 火炎帯後流においてゆるやかにその濃度が減少している。O原子の最高濃度は $\phi=1.0$ の場合が最も高く, 約0.15 mol%であり, 当量比の増加とともに減少し, $\phi=1.4$ では約0.065 mol%となる。

H原子はO原子に比べて拡散係数が大きいため, O原子よりも上流でその存在が観察される。H原子

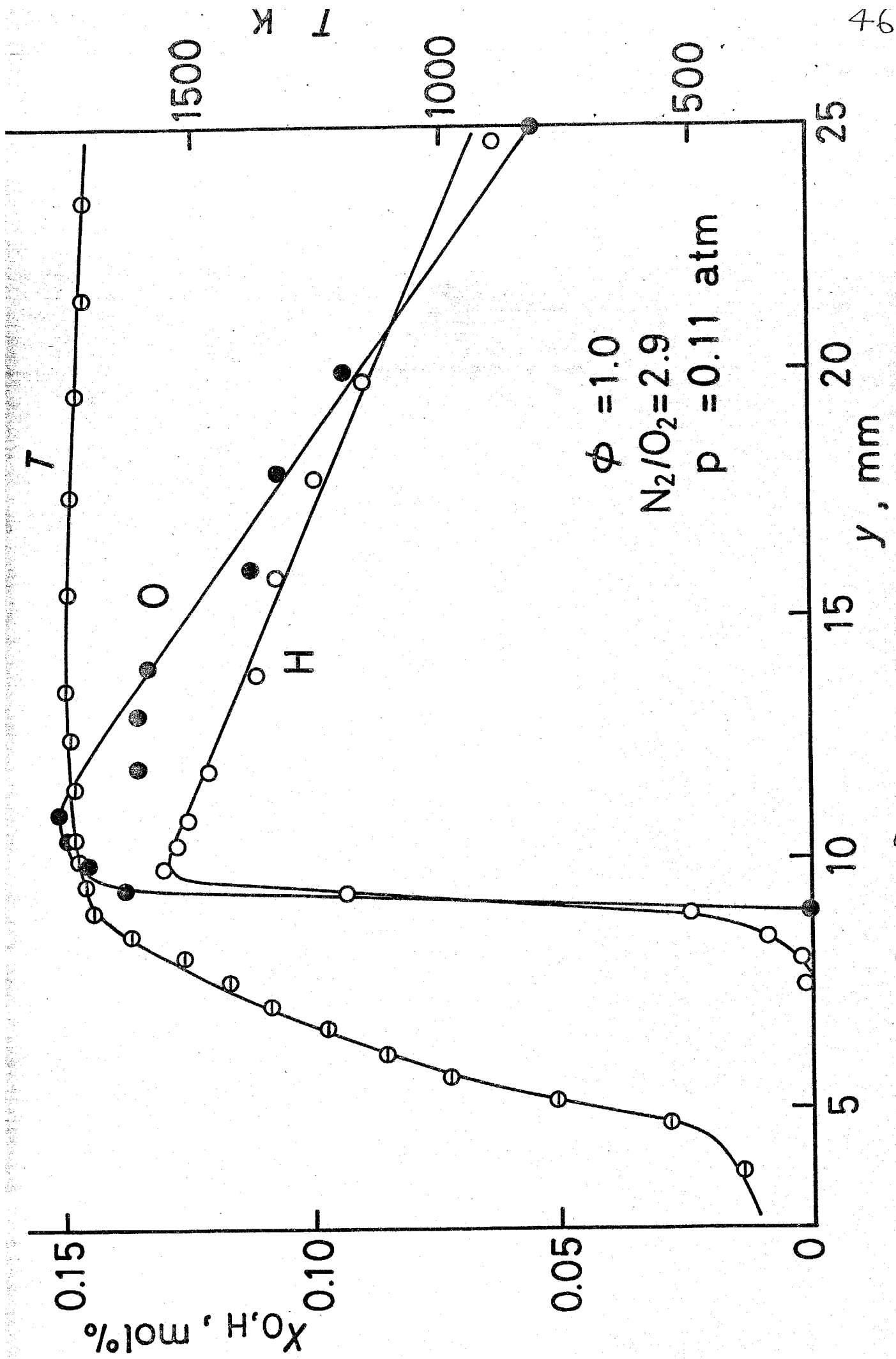
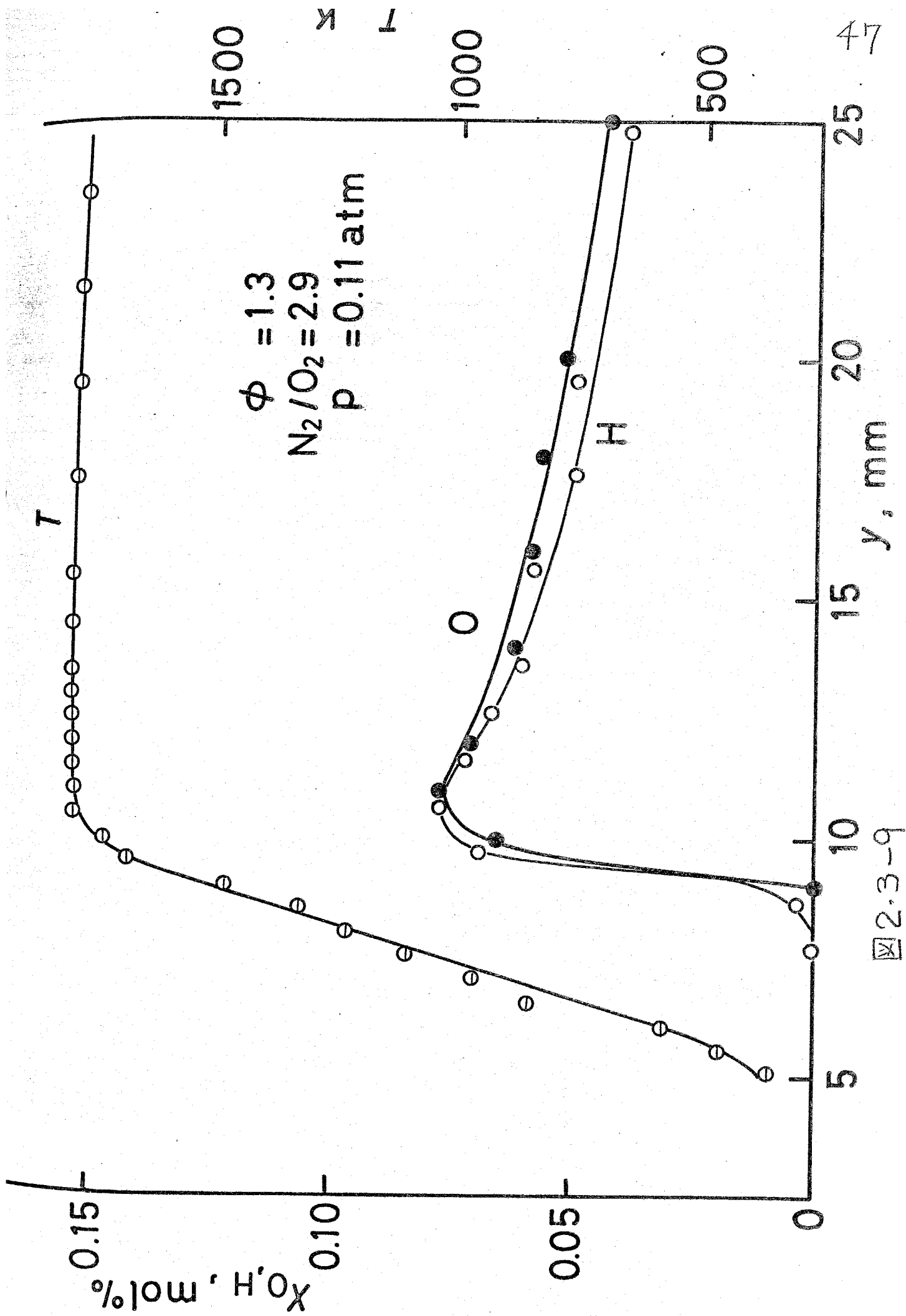


圖 2.3-8



2.3-9

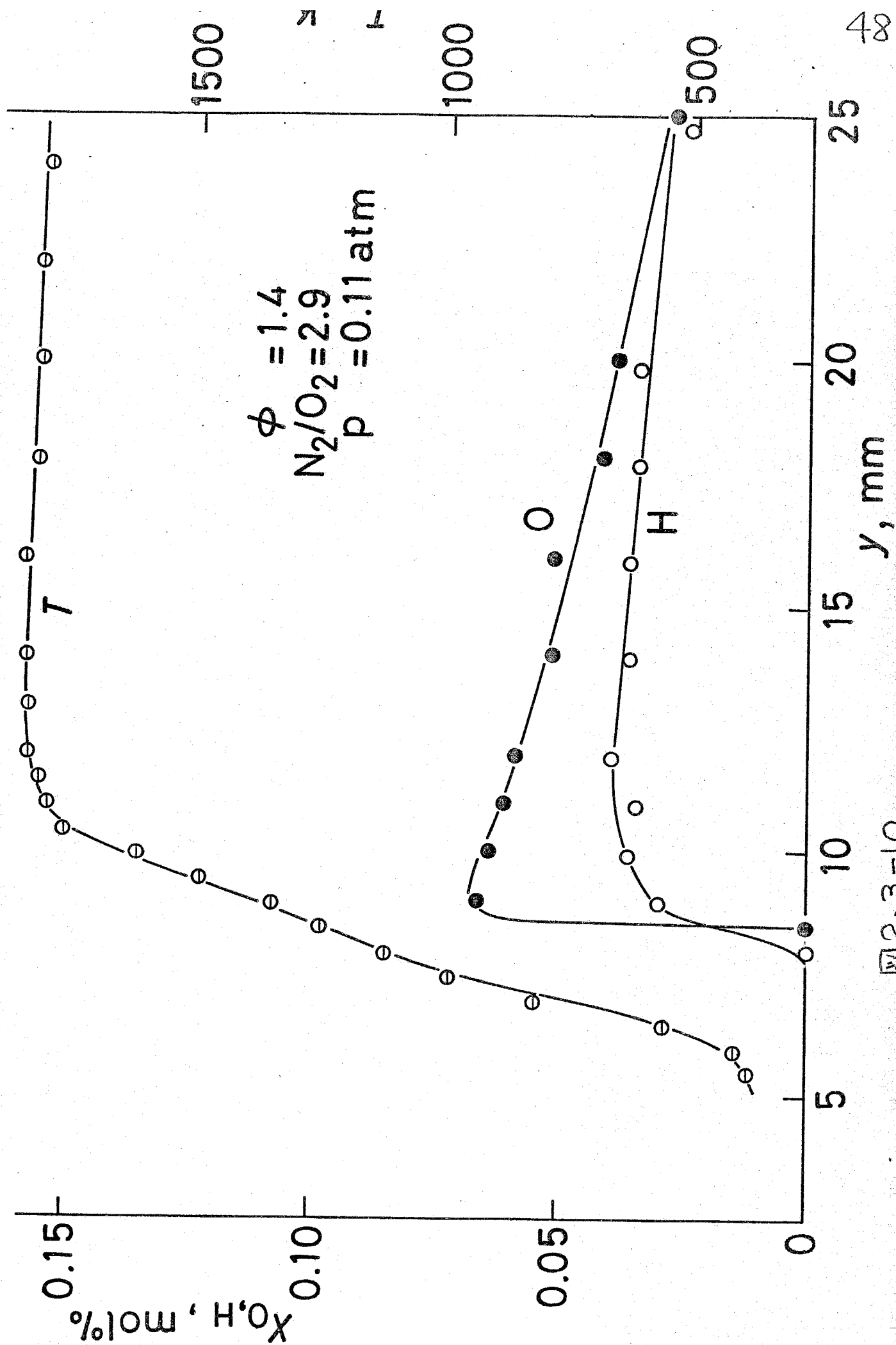


图 2.3-10

はO原子と同様に $y = 9 \sim 10 \text{ mm}$ において最高濃度に達した後、火炎帯後流においてその濃度はゆるやかに減少している。H原子の最高濃度も $\phi = 1.0$ の場合が最も大きく約 $0.13 \text{ mol\%}$ であり、当量比の増加とともに減少し、 $\phi = 1.4$ では約 $0.04 \text{ mol\%}$ となる。なおOH基は燃料過濃域でその存在は確認されたが、定量には至らなかった。

以上の活性基濃度測定結果は火炎最高温度が $1770 \text{ K} \sim 1860 \text{ K}$ と比較的低い場合のものであるが、 N_2/O_2 比を調整することにより火炎最高温度を 2080 K と一定に保つことができる。この場合の活性基濃度測定結果を温度分布とともに図 2-3-11~13 に示す。この場合燃焼室内圧力は 0.1 気圧である。縦軸は前と同様に濃度および温度をあらわしており、横軸はバーナー面からの距離を示している。

不安定化学種は火炎最高温度が比較的低い場合と同様に最高温度点近傍で急激に生成され、その後、

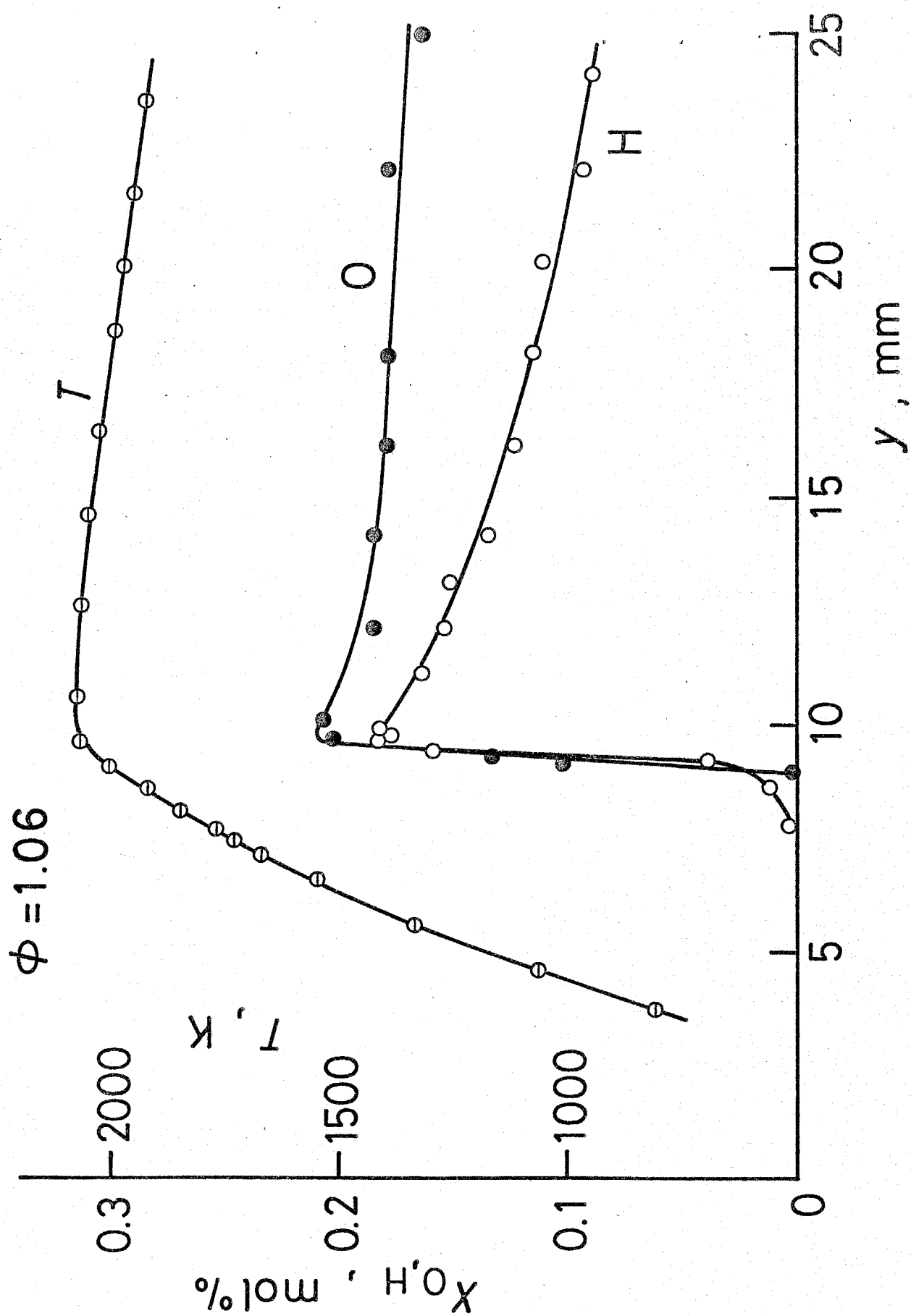


图 2.3-11

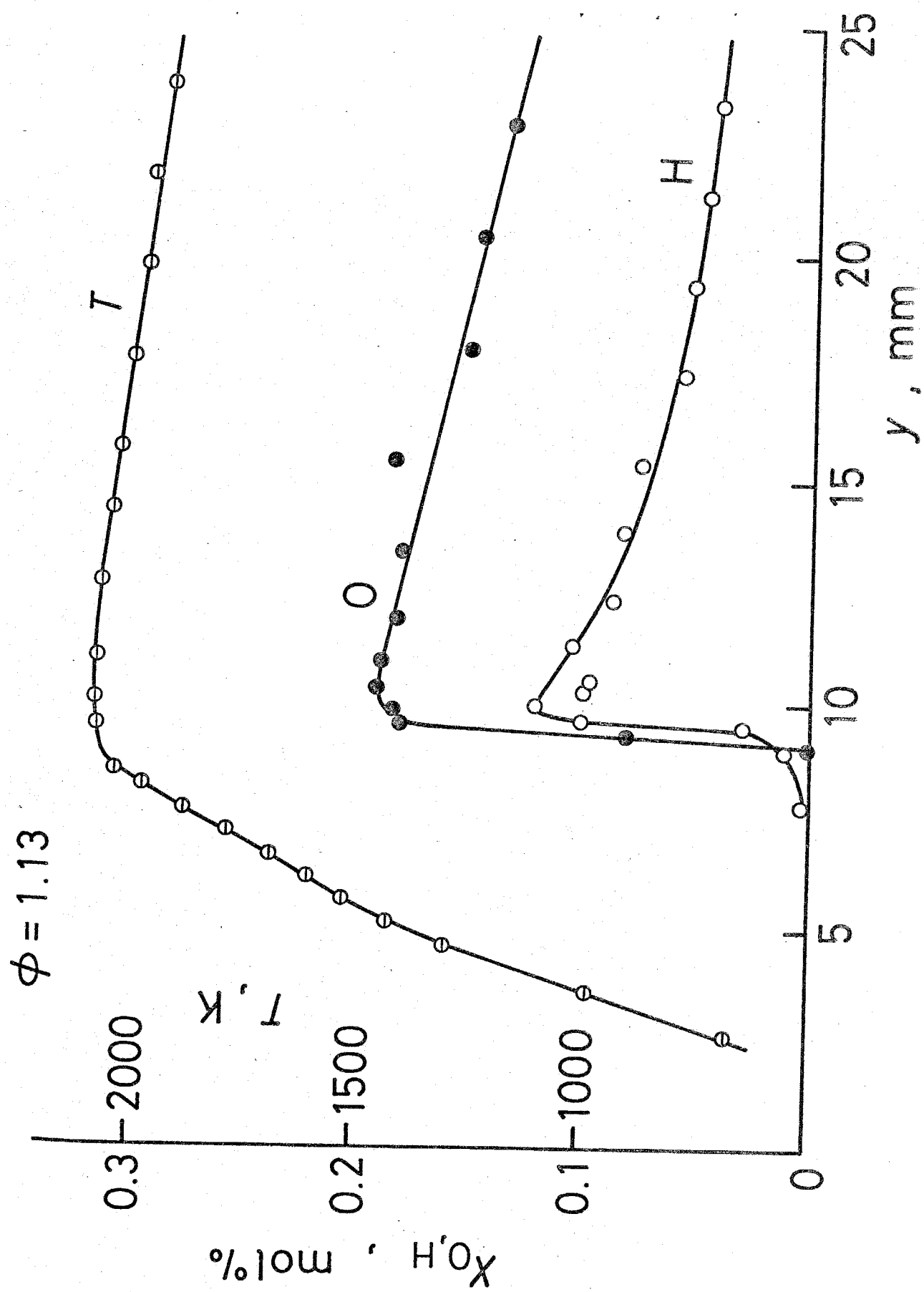
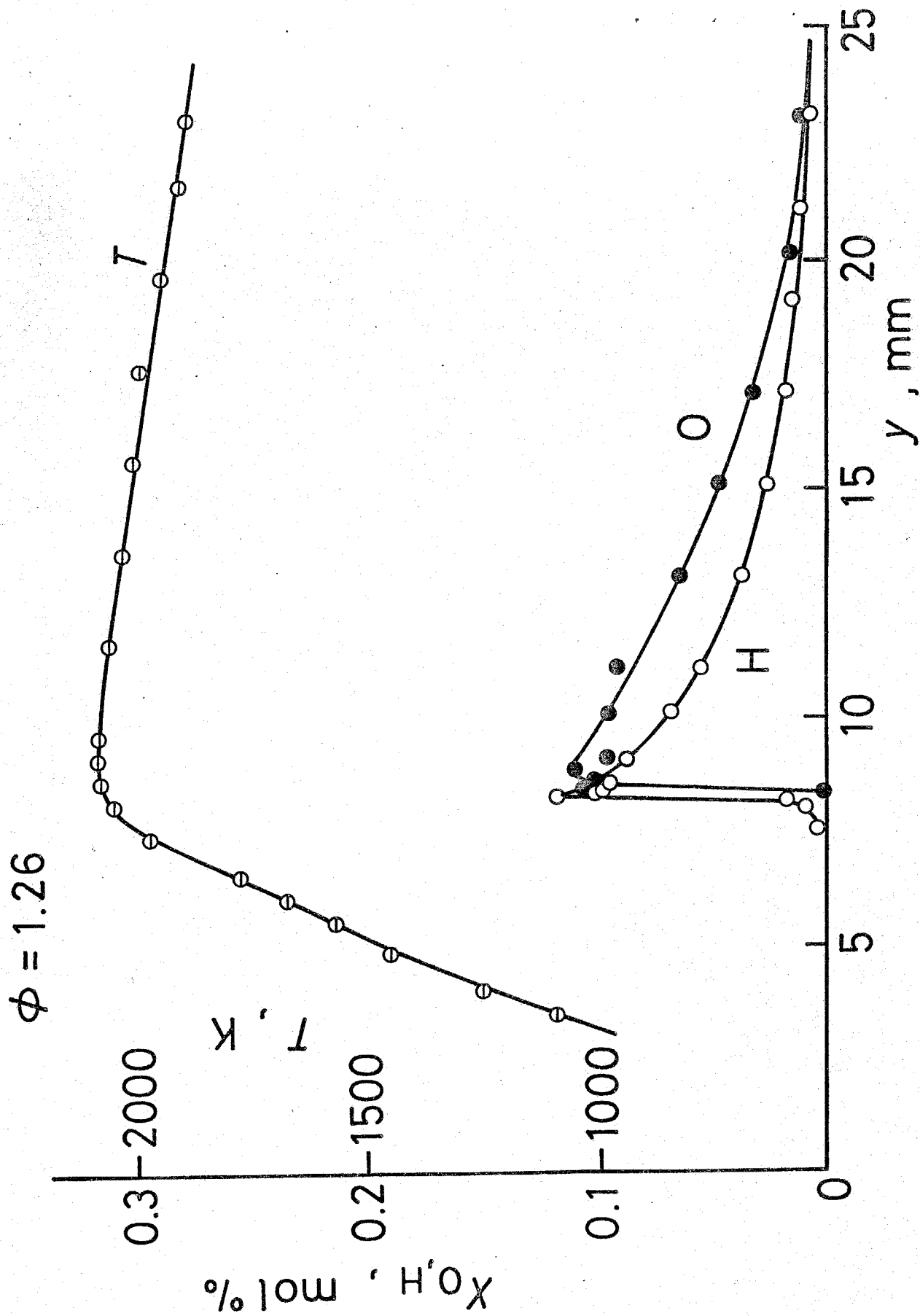


图 2.3-12



再結合反応によりその濃度はゆるやかに減少している。

O原子最高濃度は $\phi = 1.06$ で $0.21 \text{ mol\%}$, $\phi = 1.13$ で $0.19 \text{ mol\%}$, $\phi = 1.26$ で $0.11 \text{ mol\%}$ であり, 低温の場合と同様に当量比の増加につれて, O原子最高濃度は減少していることがわかる。H原子最高濃度は $\phi = 1.06$ で $0.18 \text{ mol\%}$, $\phi = 1.13$ で $0.12 \text{ mol\%}$, $\phi = 1.26$ で $0.115 \text{ mol\%}$ と, 当量比の増加とともに, その最高濃度は減少している。図2・3-8~10に示した火炎最高温度が比較的低い場合の測定結果と, 図2・3-11~13に示した火炎最高温度が比較的高い場合の測定結果の比較から, 同一当量比において火炎最高温度の上昇につれて, 活性基最高濃度も増加していることがわかる。

2・4 安定化学種, NO , HCN 濃度の測定

2・4・1 安定化学種濃度の測定結果

安定化学種濃度分布の測定はガスクロマトグラフィーを用いて行った。この場合, H_2O の濃度測定は行っておらず, H 原子, N 原子の原子数の保存から計算によりその濃度を求めた。

安定化学種の濃度を測定する場合, 集気袋を用いているため, サンプリングの途中で組成が変化する可能性がある。この点を検討するためにガスクロマトグラフィーによる O_2 濃度測定に加えて ESR による O_2 濃度の測定を行った。その測定結果を図 2・4-1 に示す。ESR による測定の場合, サンプリングプローブ入口から ESR キャビティーまでのサンプルガスの滞留時間は約 0.8 msec と短かく, またプローブ内圧力も約 0.25 Torr と低いことからサンプリングプローブ内における O_2 濃度の変化は無視しうる。この図から火炎反応帯近傍を除いて, ガスクロマトグラフィーによる測定結果と ESR によ

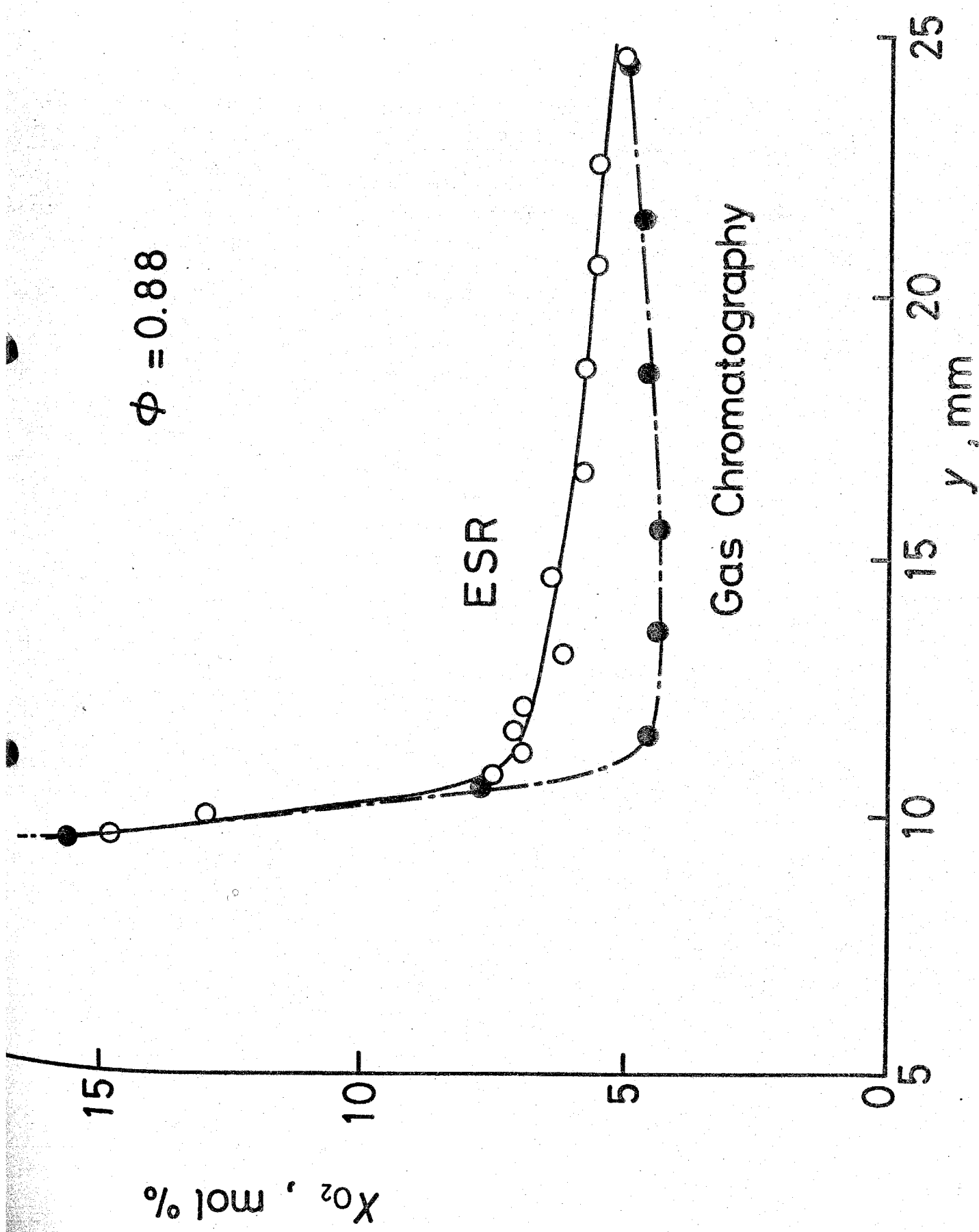


図 2.4-1

る測定結果はほぼ一致していることがわかる。火炎反応帯近傍においてガスクロマトグラフィーにより測定された O_2 濃度はESRにより測定された値よりも約2 mol% 低いが、これは火炎反応帯近傍に存在する O 、 OH などの活性基のためにサンプリング途中の冷却過程で CO の酸化反応が進行し、その結果 O_2 濃度が減少したものと思われる。以上のガスクロマトグラフィーによる測定結果とESRによる測定結果の比較から火炎反応帯近傍を除いてガスクロマトグラフィーにより安定化学種の濃度を比較的良好な精度で測定できることが明らかとなった。

図2.4-2～5にガスクロマトグラフィーにより測定された安定化学種濃度分布および温度分布を示す。 O_2 と CH_4 は最高温度点付近で急激に消費されており、 CH_4 は火炎帯後流においては全く観察されない。しかし、 O_2 は火炎帯後流においてもかなりの濃度存在している。反応生成物は最高温度点付近で急激に生成され、その後ゆるやかに増加する

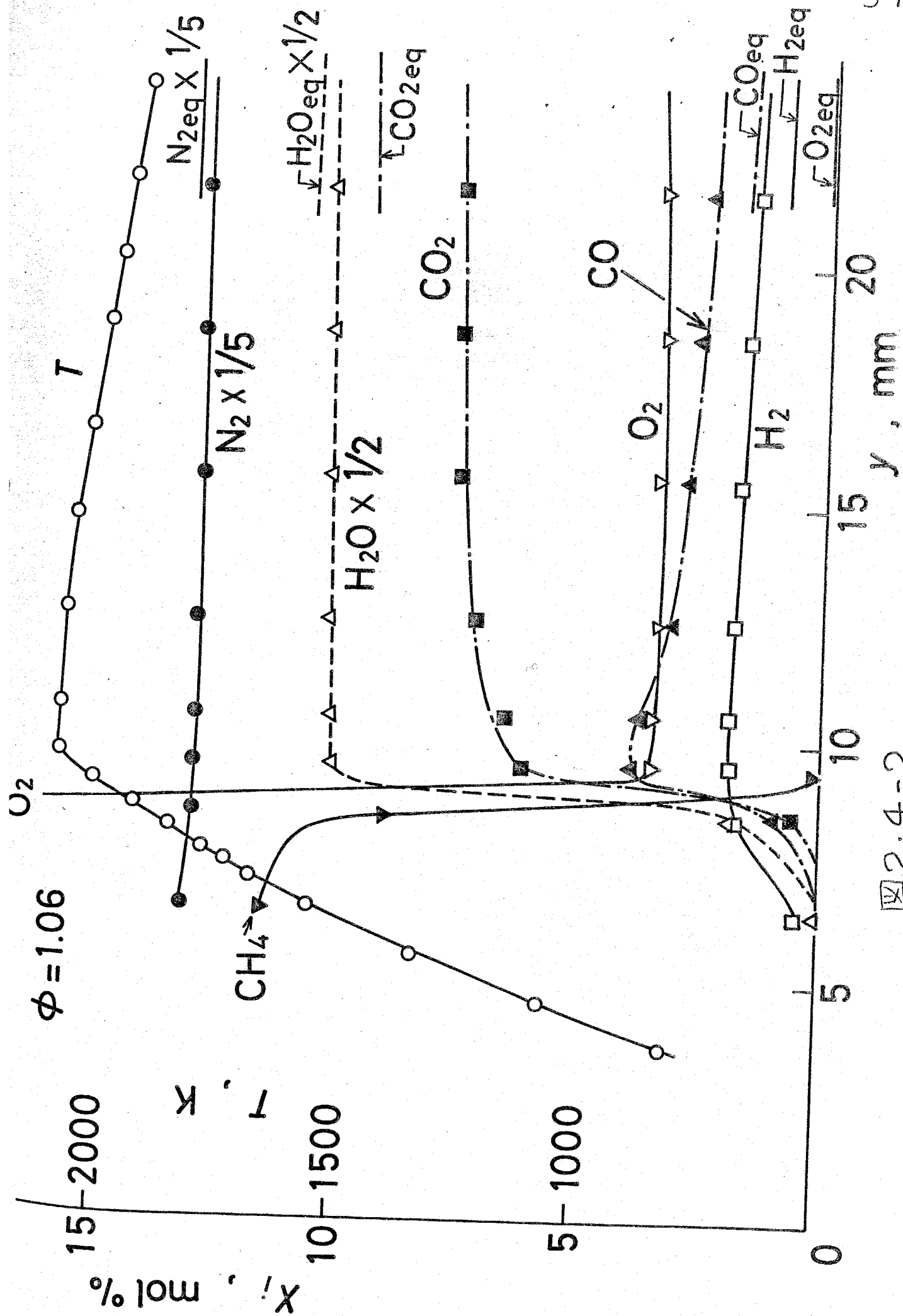
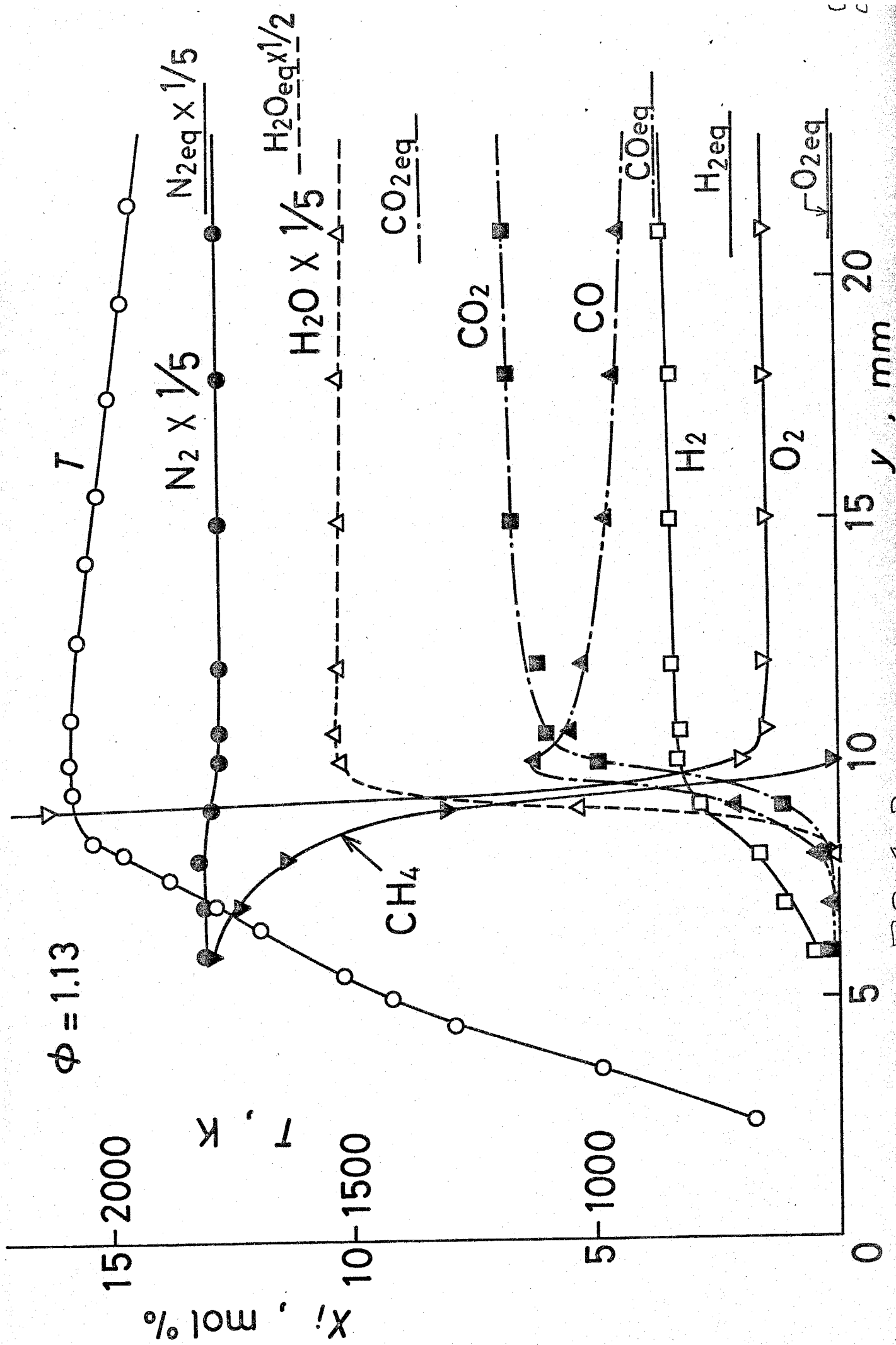


图 2.4-2



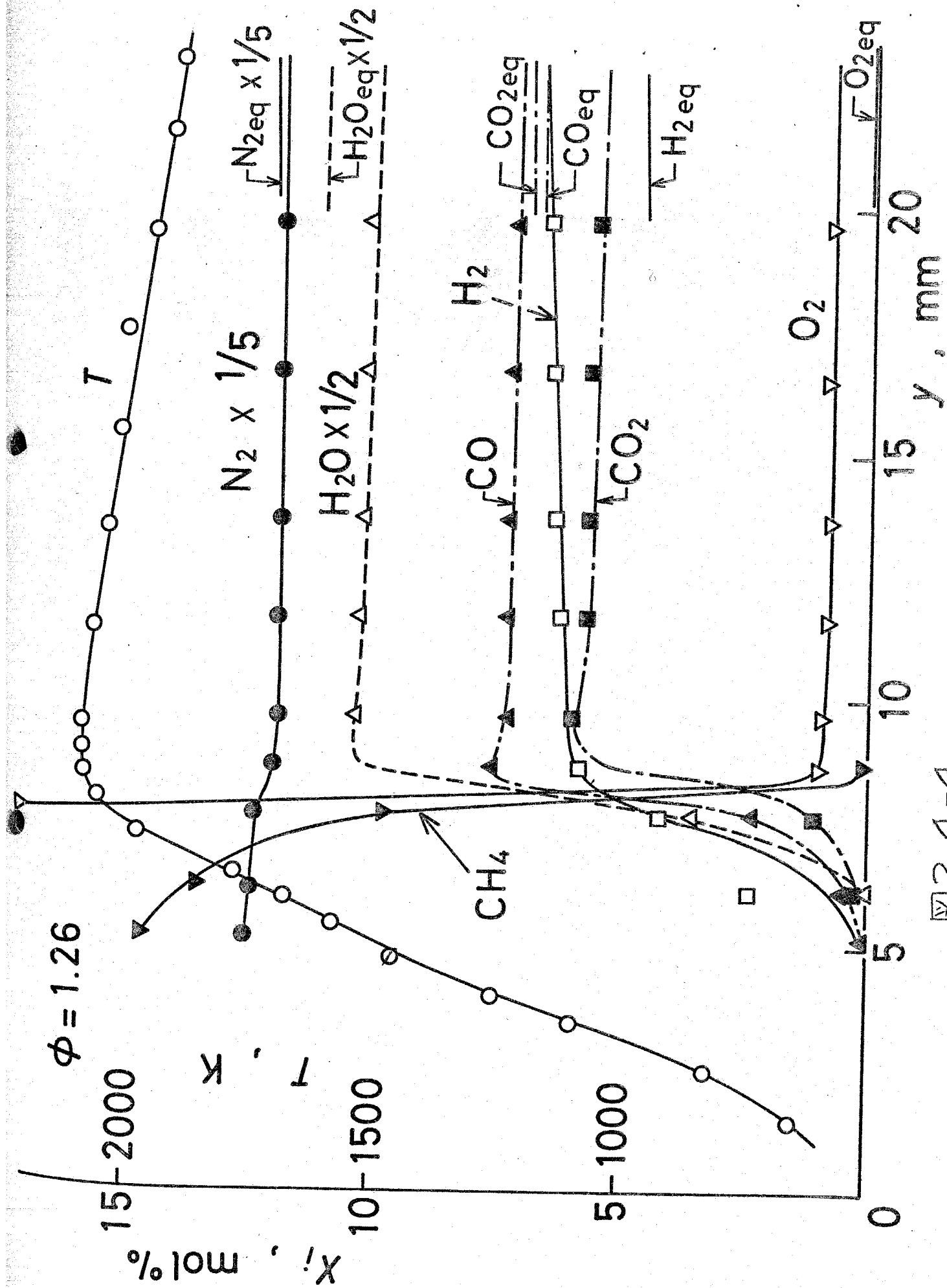
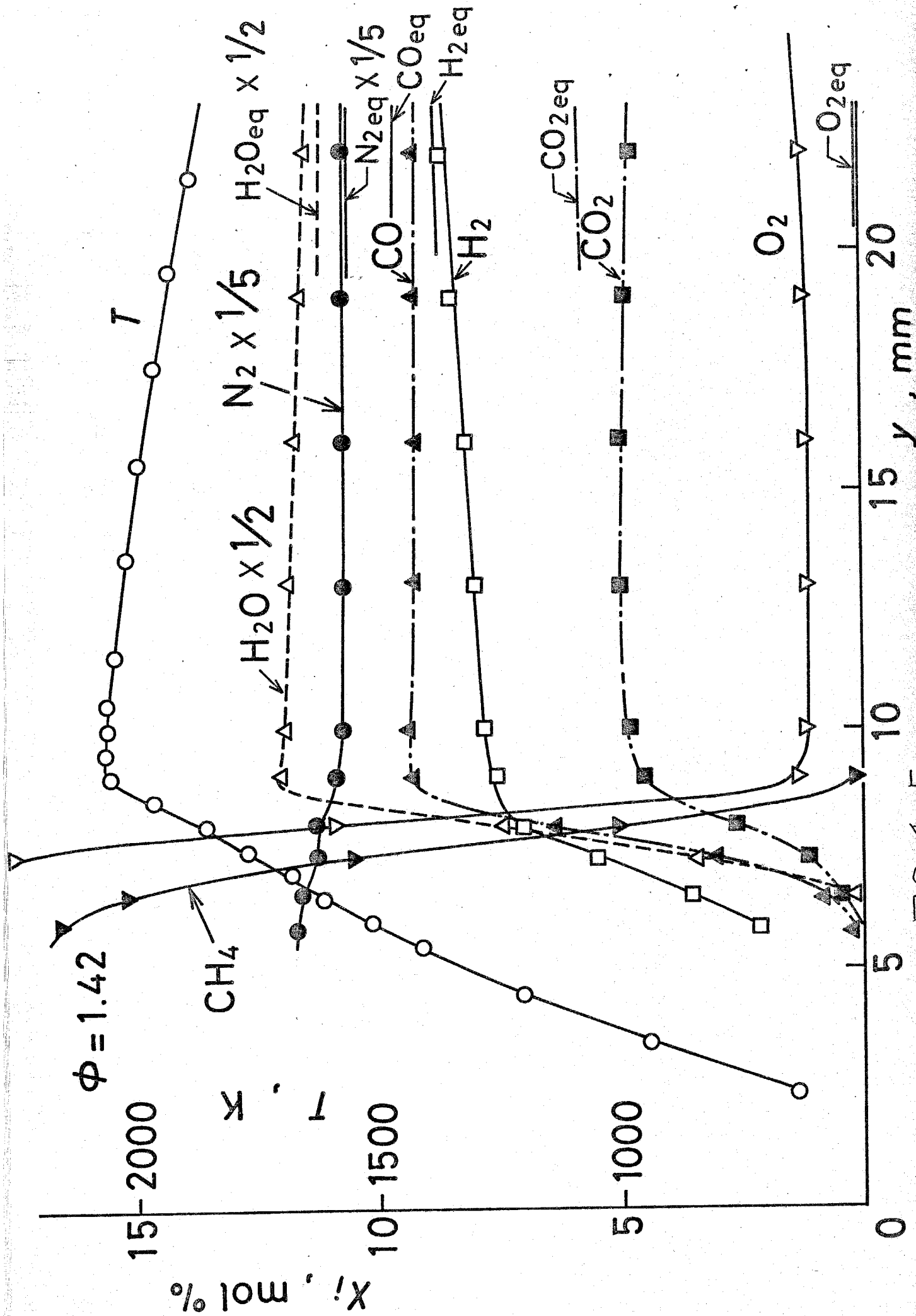


图 2.4-4



いは減少している。

本実験で得られに安定化学種の濃度を検討するために、未燃混合気の組成、燃烧室内圧力および温度分布と、JANAF 熱化学表⁽²⁻⁹⁾に示された平衡定数を用いて安定化学種の平衡濃度を計算により求めた。

図 2-4-2~5 にこれらの平衡濃度が実測濃度分布とともに示されている。これらの図から、 H_2 、 CO などの酸化反応の中間生成物は火炎後流においても平衡濃度より多量に存在していることがわかる。また H_2O 、 CO_2 などの反応生成物の実測濃度は平衡濃度以下であり、平衡濃度に向かって増加していることがわかる。このように火炎帯後流においても安定化学種は平衡濃度に達しておらず、そのため平衡濃度よりも多量の O_2 が火炎帯後流に存在している。実測 O_2 濃度と平衡濃度の比は当量比が増加するにつれ大きくなり、当量比 $\phi = 1.42$ の場合にはその比は 10^4 にも達することが明らかとなった。

2・4・2 NO濃度の測定結果

燃料過濃火炎におけるNO濃度分布の測定結果を活性基濃度分布、温度分布とともに図2・4-6～8に示す。NOはO、H原子などの活性基と同様に最高温度点付近で急激に生成され、その後、火炎帯後流においてその濃度がわずかに増加している。この火炎反応帯近傍において急激に生成されるNOが、prompt NOと呼ばれるものであり、NO濃度分布の初期の急激な勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義された intercept NO濃度は当量比の増加とともに増大していることがわかる。しかしながらO原子は当量比の増加とともにその最高濃度が減少している。

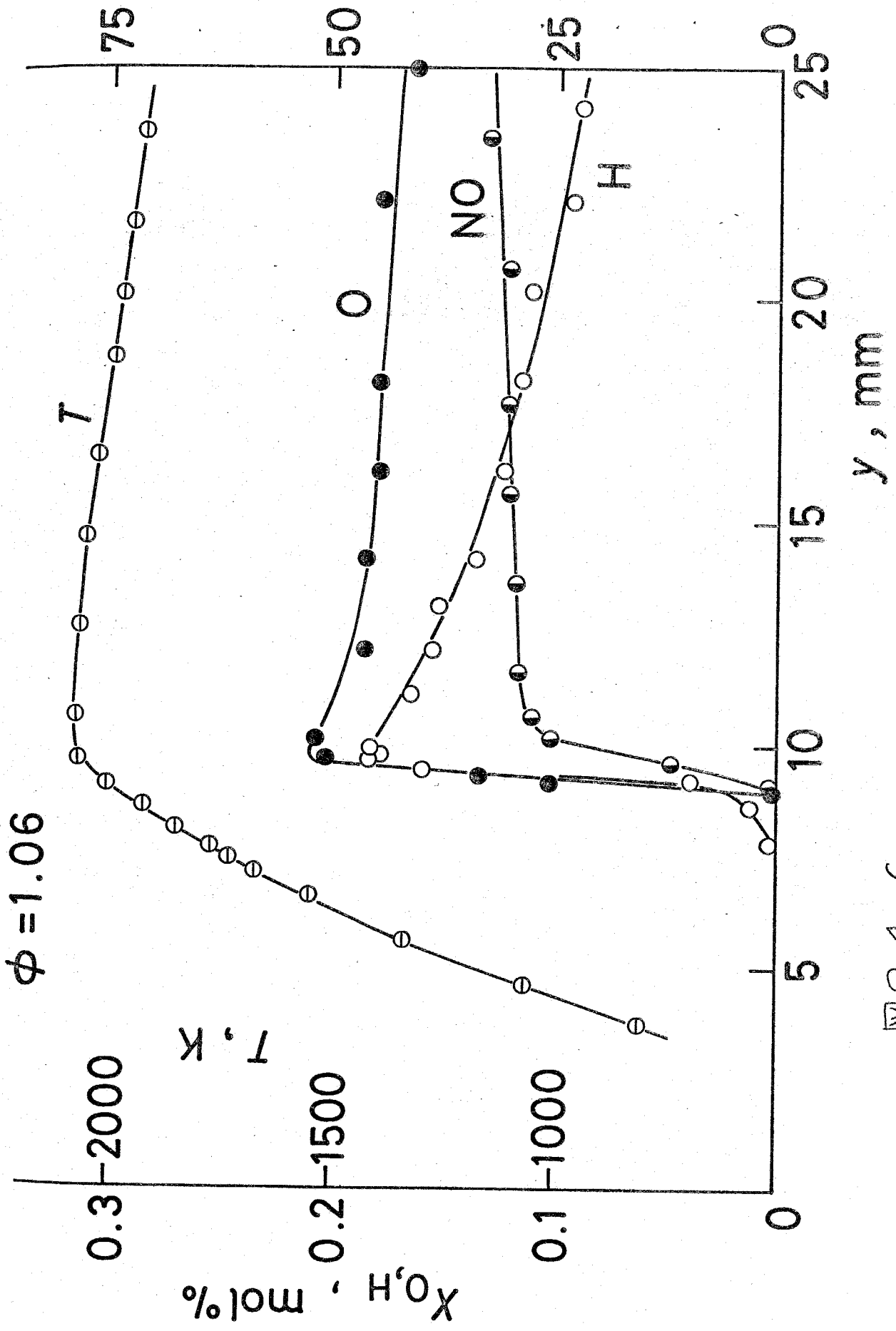


图 2.4-6

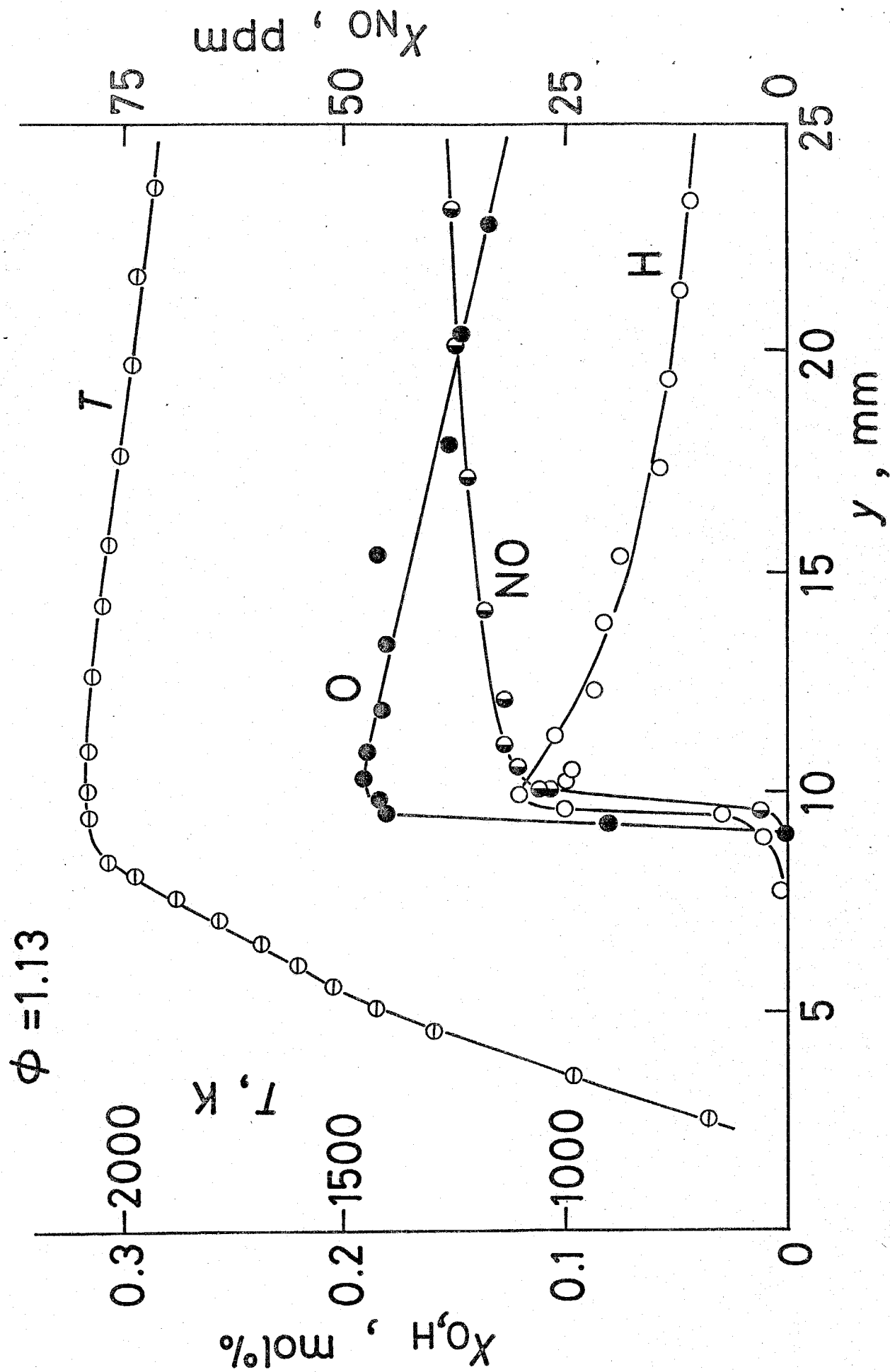


图 2.4-7

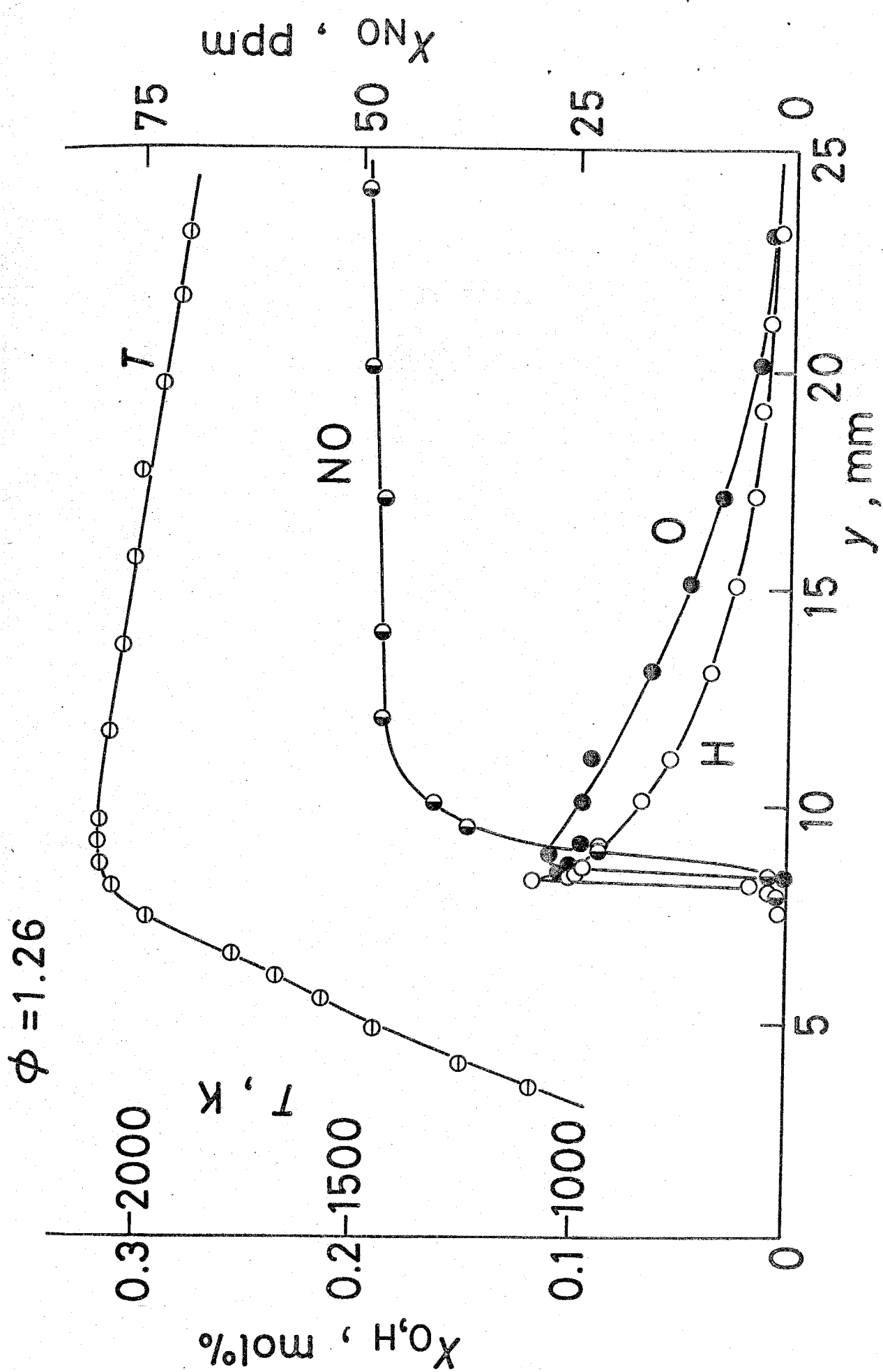


图 2.4-8

2・4・3 HCN濃度の測定結果

Zeldovich 機構以外のNO生成機構として炭化水素分解生成物と窒素分子との反応によるものが考えられ、その場合、中間生成物としてHCNが生成される可能性がある。このような観点からシアニオン選択電極法を用いてHCN濃度分布の測定を行った。HCN濃度分布をNO濃度分布、温度分布とともに図2・4-9~12に示す。縦軸は濃度および温度分布を、横軸はバーナーからの距離をあらわしている。温度は $y = 2 \sim 3 \text{ mm}$ の位置から急激に上昇し、 $y = 9 \text{ mm}$ で 2000 K 、 $y = 10 \text{ mm}$ で $2050 \sim 2080 \text{ K}$ の最高温度に達し、その後、徐々に温度が低下している。

HCNは最高温度点近傍で急激な生成・消滅が観察された。その最高濃度は $\phi = 1.06$ で 1.6 ppm 、 $\phi = 1.13$ で 3.6 ppm 、 $\phi = 1.26$ で 5.0 ppm 、 $\phi = 1.42$ で 7.8 ppm であり、当量比の増加とともに増大している。またHCNが生成されてから消滅す

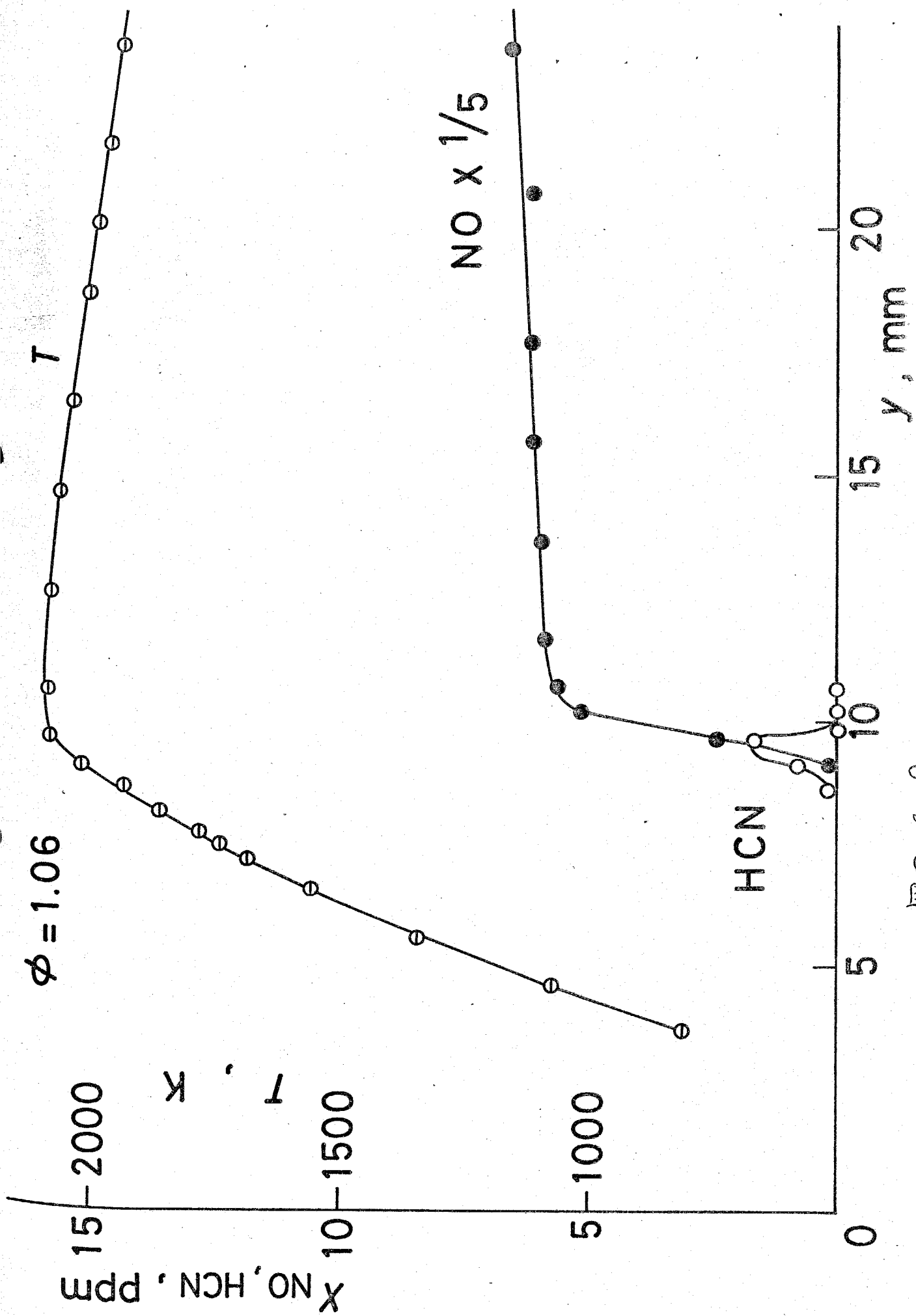
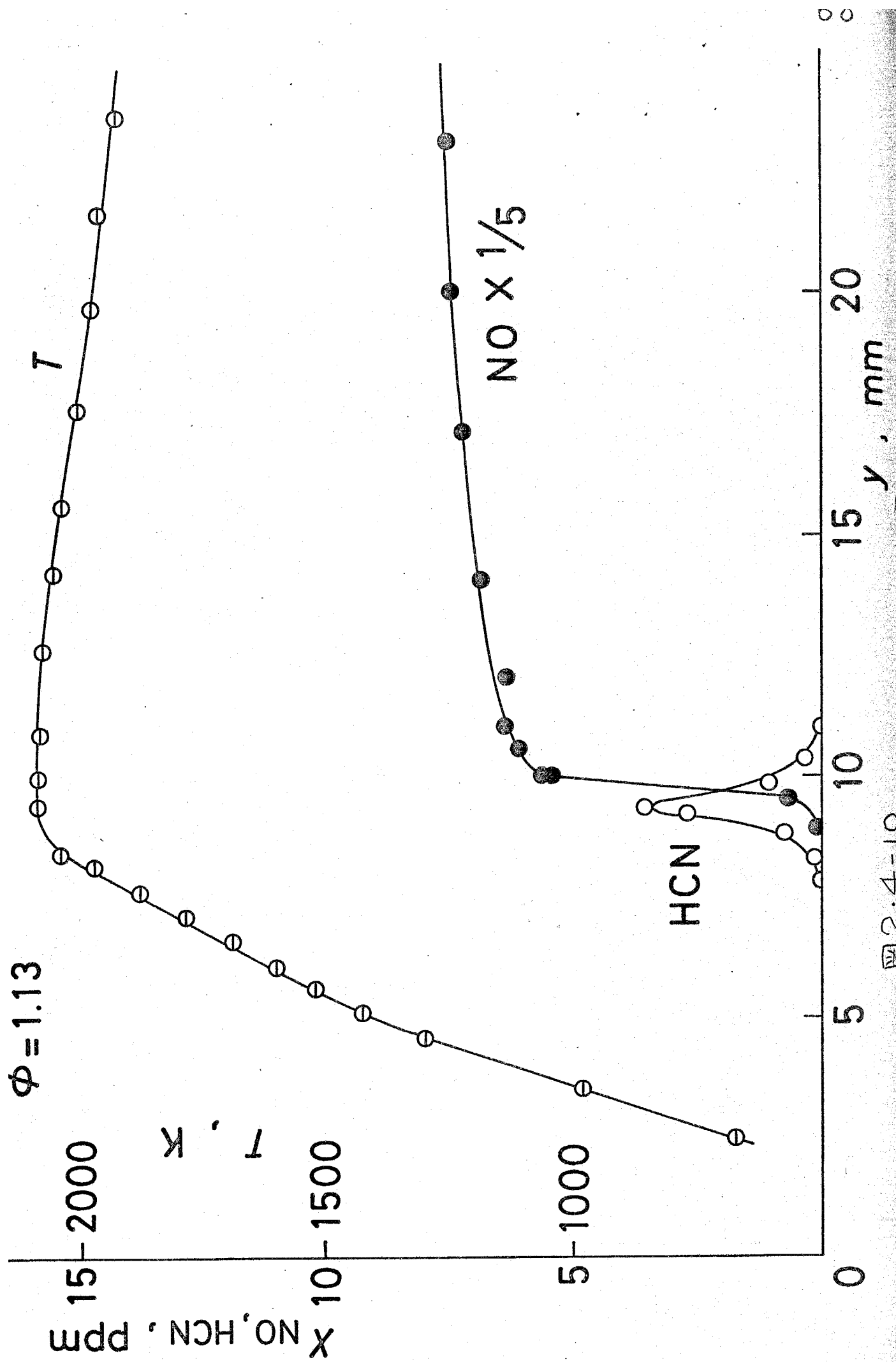


图 2.4-9



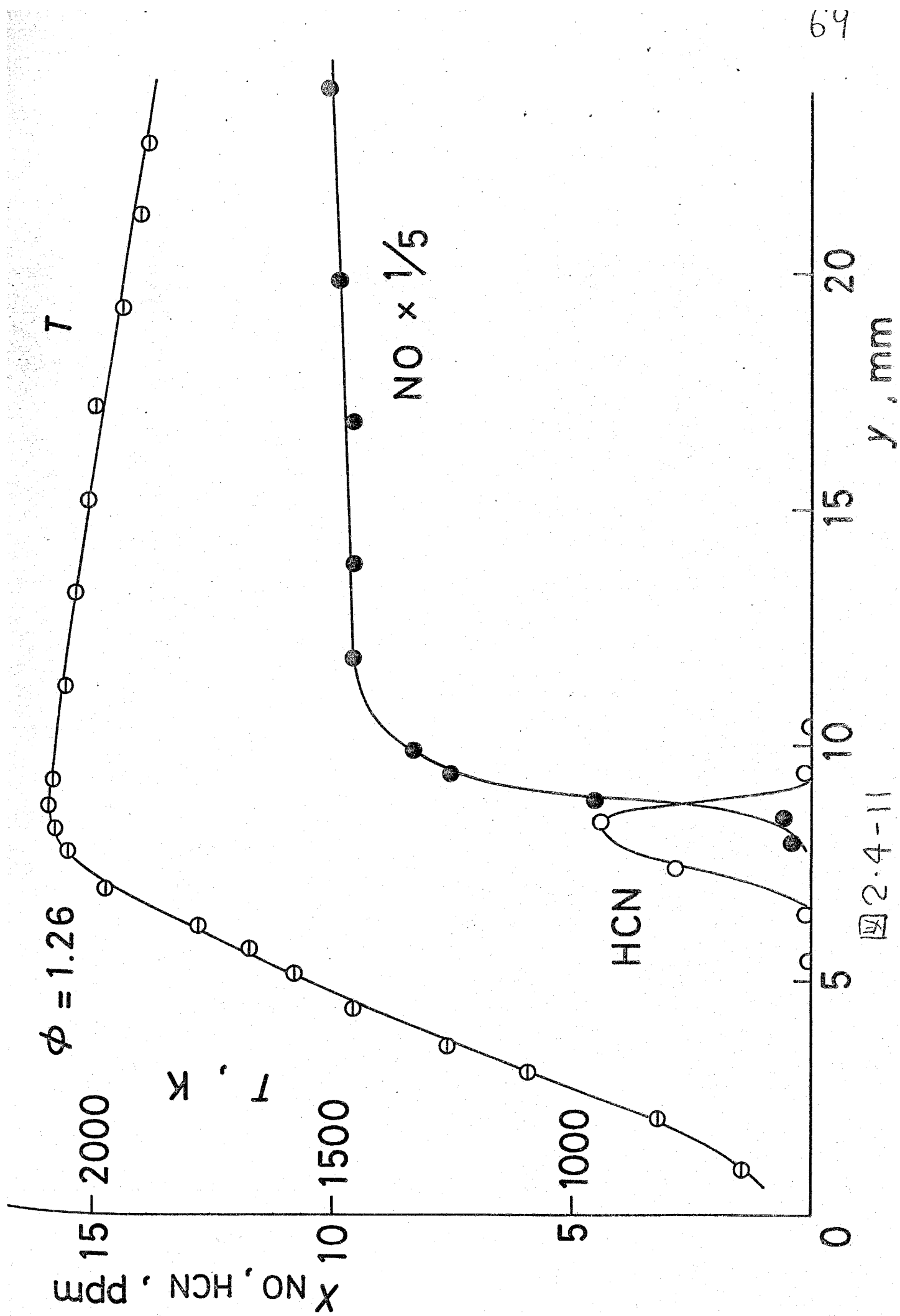
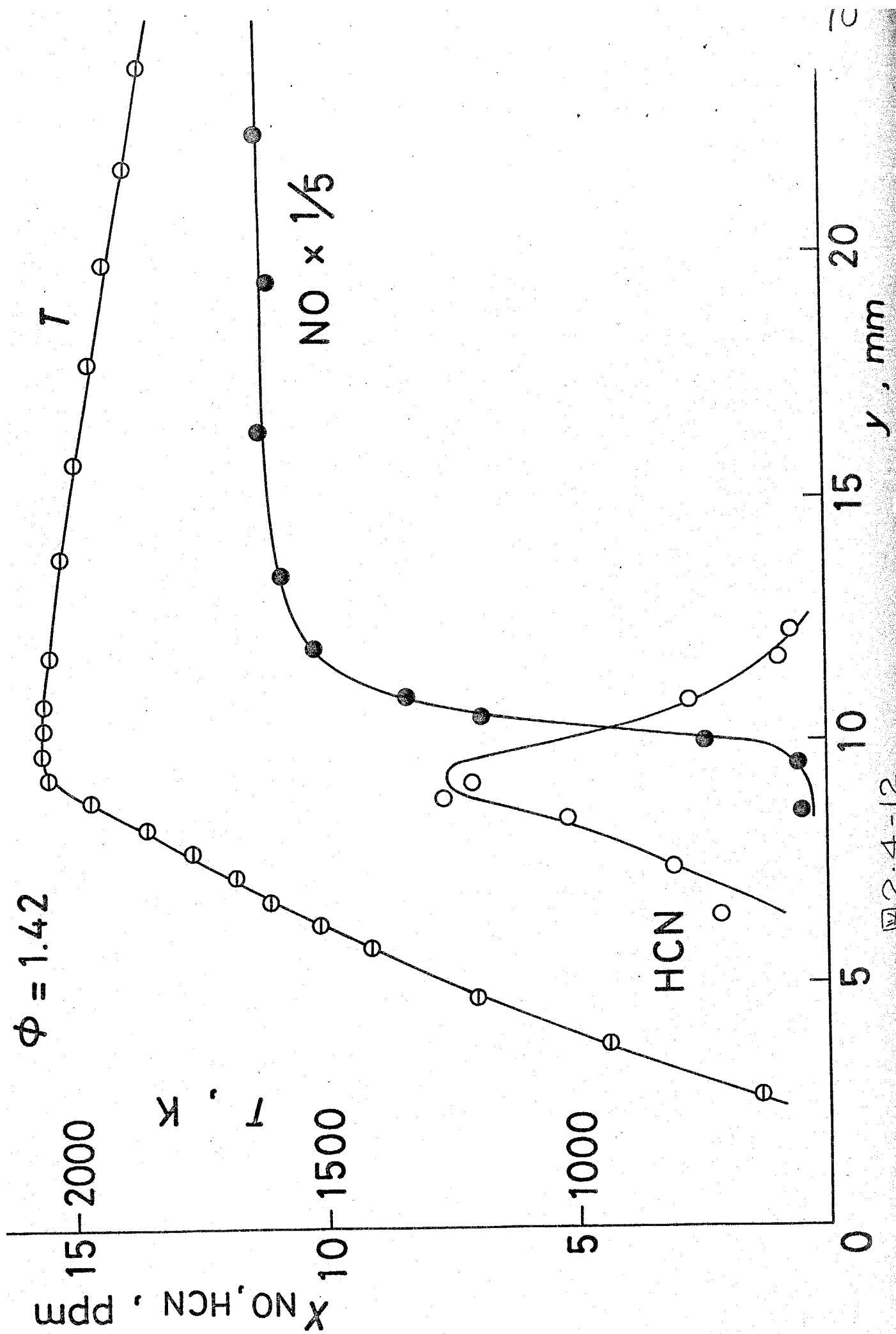


图2.4-11



るまでの時間も当量比の増加とともに長くなる傾向がある。さらにHCNが消滅する位置においてNOが急激に生成しており、HCNの消滅とNOの生成が強く関係していることがわかる。

2・5 考 察

2・5・1 O原子濃度

O原子はZeldovich機構によるNO生成において重要な役割をはたしているにもかかわらず、いくつかの反応に部分平衡を仮定した部分平衡濃度、あるいは平衡濃度などではしか論じられておらず、これまで火炎中における直接の測定はなされていない。また当量比が1.0よりも大きな場合に火炎反応帯内において生成されるNO濃度はO原子の部分平衡濃度を用いて求められた理論値に比べて大きいことが報告⁽²⁻¹⁰⁾されており、またこのNOの生成を説明するためには平衡濃度の百倍から一万倍ものO原子濃度が必要であるとの報告もある⁽²⁻¹¹⁾。実際の火炎において反応帯は非平衡状態にあるため、O原子濃度なども平衡濃度以上に存在しているものと予測され、このO原子濃度を直接測定することはNO生成機構を解明する上で非常に重要なことである。

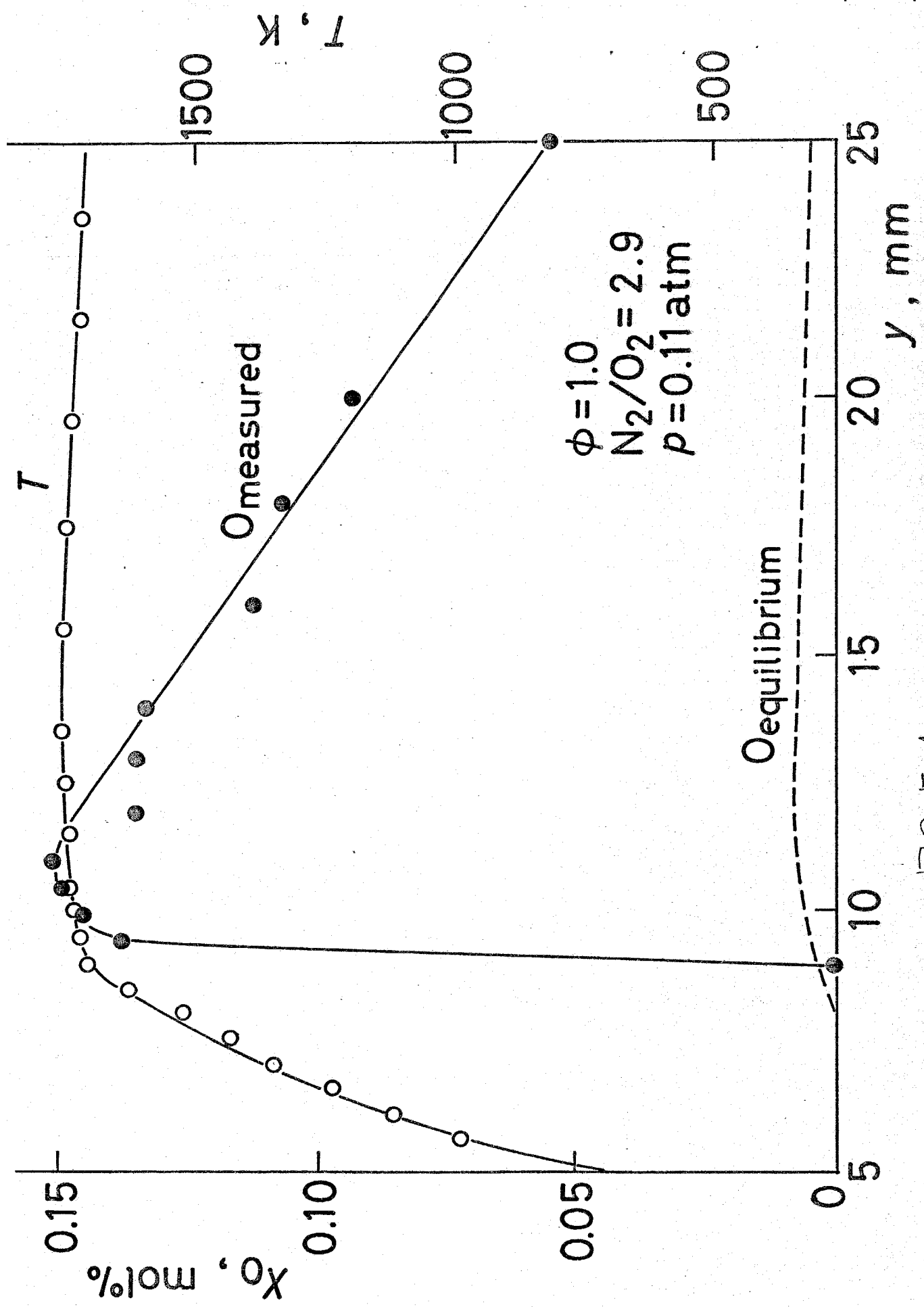
本研究においては、火炎反応帯内の酸素原子濃度

をESRを用いて測定しており、その測定結果が図2・3-8~10に示されている。ここではまず実測O濃度と火炎温度から計算により求められたO原子の平衡濃度と実測O原子濃度との比較を行う。O原子の平衡濃度は

$$P_O = K_P \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \dots (2.5-1)$$

により求められる。ここで P_O , P_{O_2} はそれぞれOおよび O_2 の分圧であり、平衡定数 K_P の値としては JANA F 熱化学表⁽²⁻⁹⁾の値を用いた。このようにして求められたO原子の平衡濃度と実測O原子濃度との比較を図2・5-1~4に温度分布とともに示す。

図2・5-1は当量比 $\phi = 1.0$, N_2/O_2 比2.9, 燃焼室内圧力0.11気圧の場合を示しており、○印は温度を、●印は実測O原子濃度を、また破線は実測 O_2 濃度と火炎温度から計算されたO原子の平衡濃度を示している。O原子は温度が最高値に達する $y = 9 \sim 10 \text{ mm}$ において急激に生成され、最高濃度0.15 mol % に達するが、この値は破線で示した平



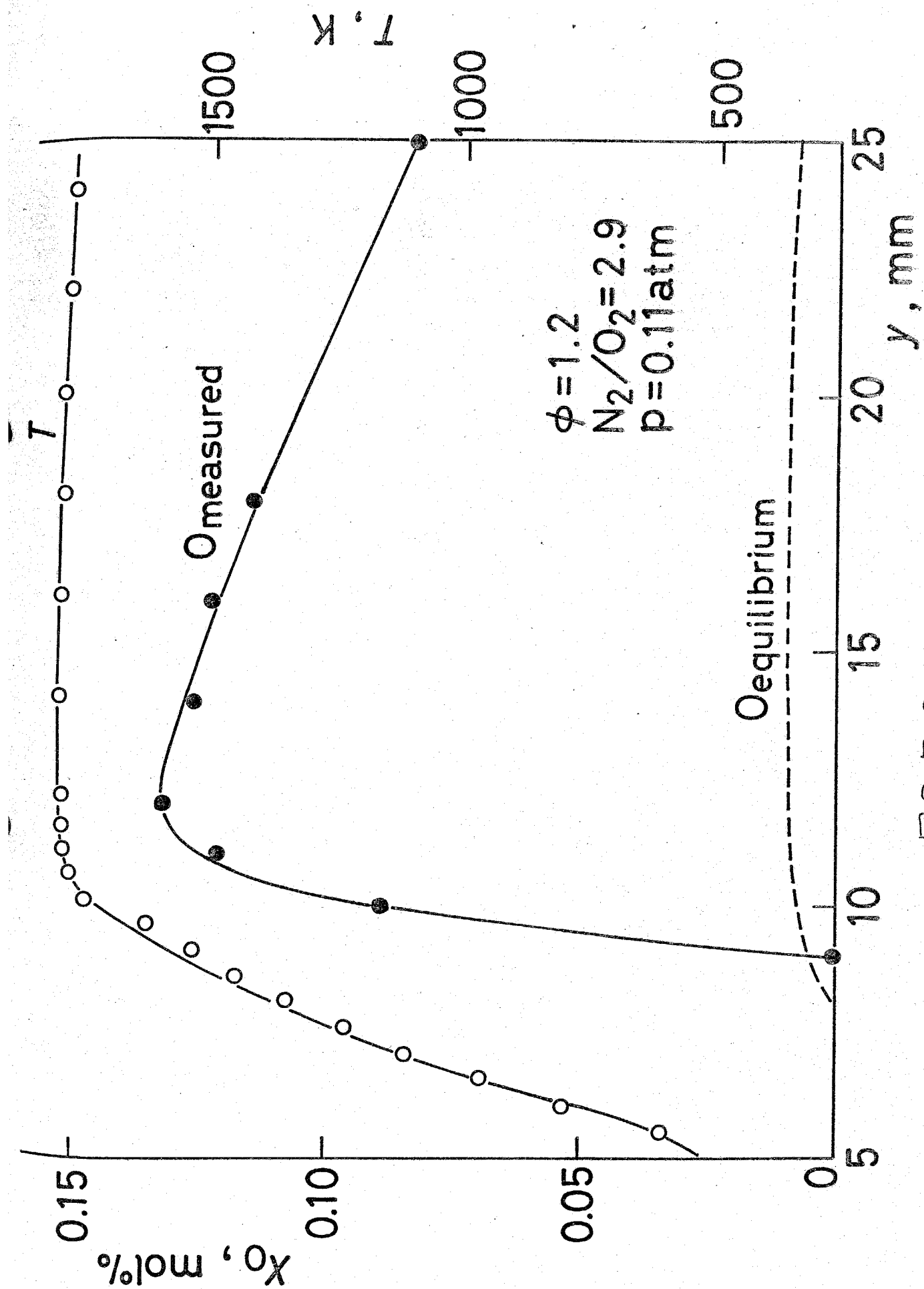
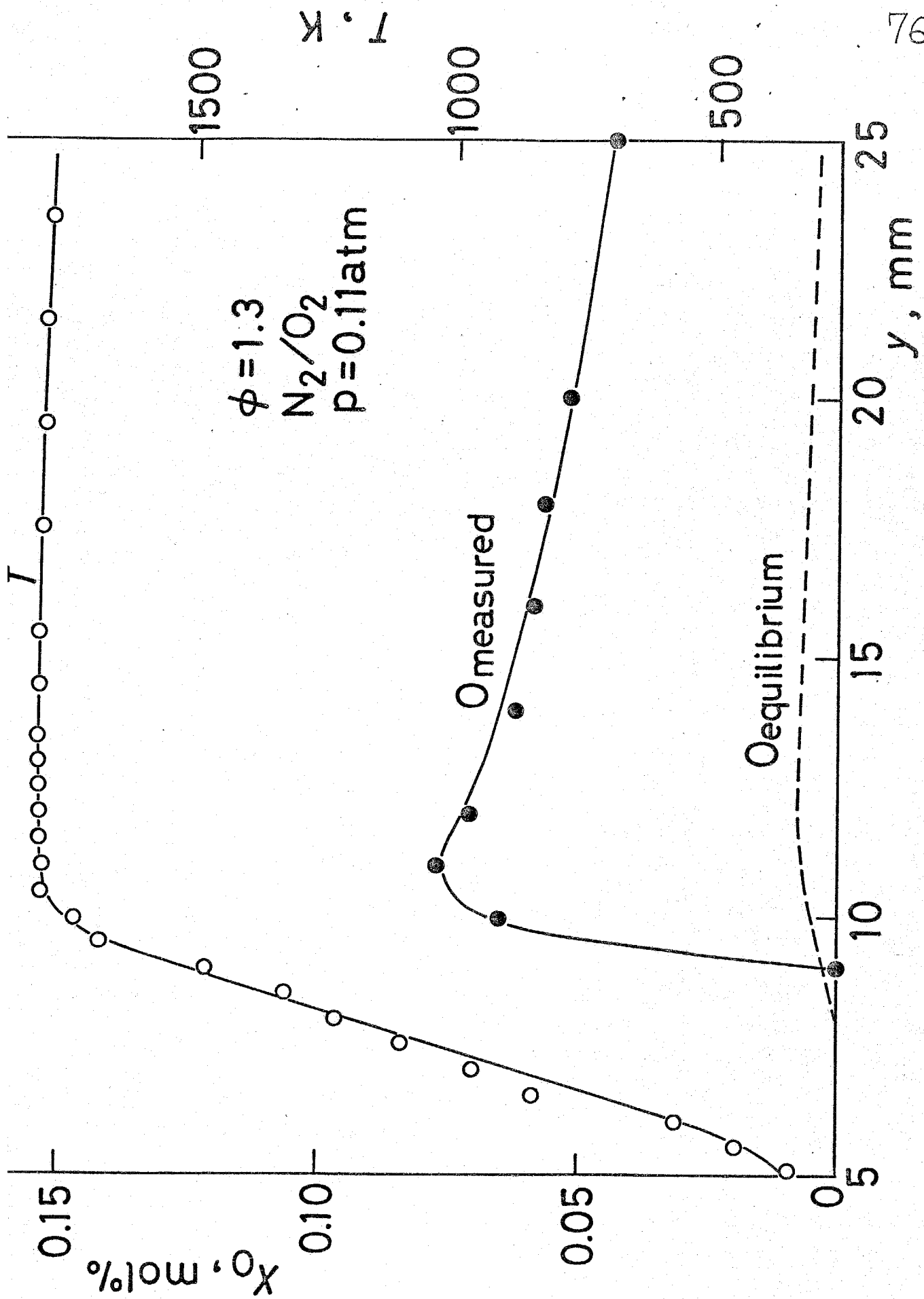


图 2.5-2



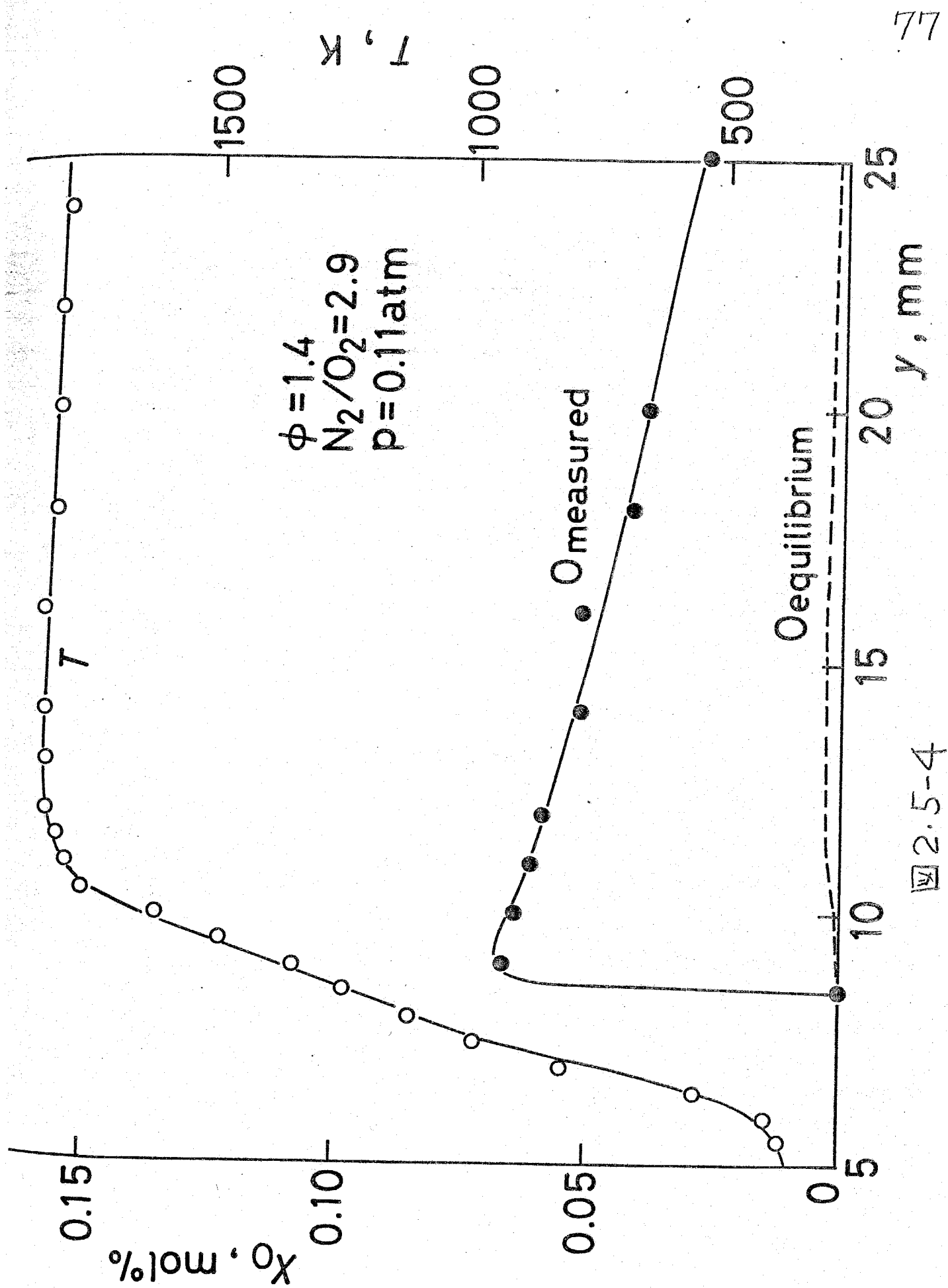


图 2.5-4

衡の原子濃度の約20倍であり、 O_2 との平衡を考えた場合の平衡濃度よりもかなり多量のO原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなった。また火炎帯後流において、実測O原子濃度は最高濃度から減少して平衡濃度に近づいていることが明らかとなった。

図2.5-2~4に示すように火炎最高温度をほぼ一定に保ったまま、当量比を1.2, 1.3, 1.4と増加すると、実測O原子濃度の最高値は0.13 mol%, 0.08 mol%, 0.065 mol%と減少する。しかし実測O原子濃度と平衡O原子濃度の関係は $\phi = 1.0$ の場合とほぼ同様であり、実測O原子濃度の最高値は破線で示した平衡O原子濃度の10~20倍であることがわかる。このように O_2 との平衡を考えた場合の平衡濃度と比べて10~20倍のO原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなったが、これは反応帯内の化学反応、特に急速なO-H系反応の結果、活性基が平衡濃度以上に生成されることによ

っているものと思われる。

2.5.2 NO 生成速度

以上説明したように、ESRによるO原子などの活性基濃度測定結果から、 O_2 との平衡を考えた場合の濃度と比べて10~20倍のO原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなったが、prompt NOの生成がこのような平衡濃度以上存在するO原子濃度を考慮に入ればZeldovich機構により説明できるのか、または炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を考慮に入れないと説明できないのかを明らかにするために、実測NO濃度分布から求めたNO生成速度と、ESRにより実測したO原子濃度とZeldovich機構から計算により求めたNO生成速度の比較を行う。燃料過濃領域におけるNO濃度分布の測定例が活性基濃度分布、温度分布とともに図2.4-6~8に示されているが、これらをまとめて図2.5-5に示す。この図から、当量比が増加する

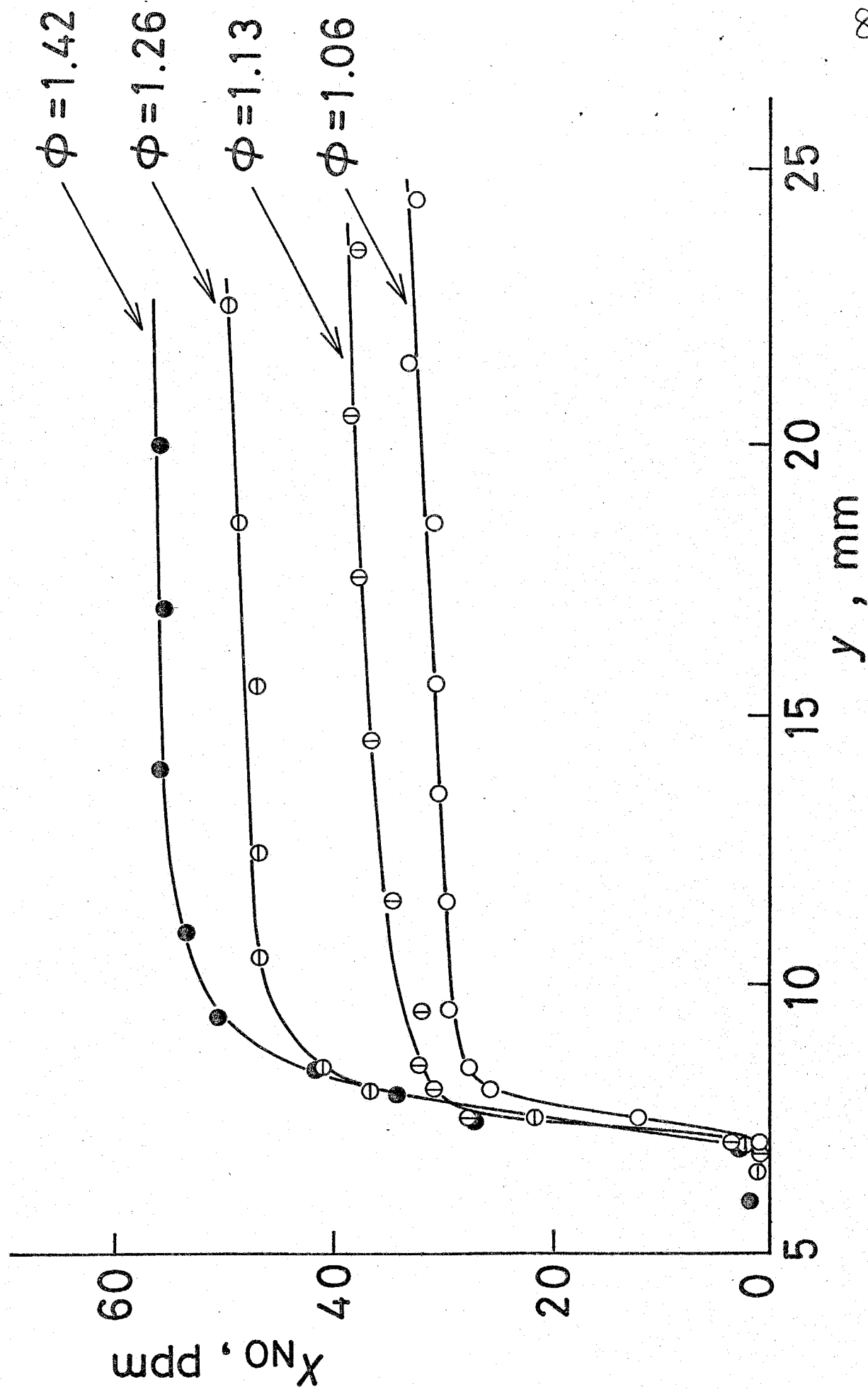


图 2.5-5

につれて prompt NO 濃度が増大すること、および後流における NO 生成量は prompt NO 濃度に対して非常に小さなものであることがわかる。

NO 濃度分布の初期の急激な勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義された intercept NO 濃度を図 2.5-6 に示す。図中には intercept NO 濃度を測定した位置における温度と 2050 K における NO の平衡濃度もあわせて示してある。この図から intercept NO 濃度は当量比の増加につれて増大すること、および当量比が 1.4 の場合には火炎反応帯近傍において平衡濃度に達する NO が急激に生成されることが明らかとなった。

図 2.5-5 ~ 6 から明らかなように火炎反応帯近傍においては火炎帯後流におけるよりもかなり急激な NO の生成が観察される。この火炎反応帯近傍における急激な NO 生成が平衡濃度よりもはるかに多く存在する O 原子濃度を考慮に入れれば Zeldovich 機構により説明できるかどうかを明らかにするため

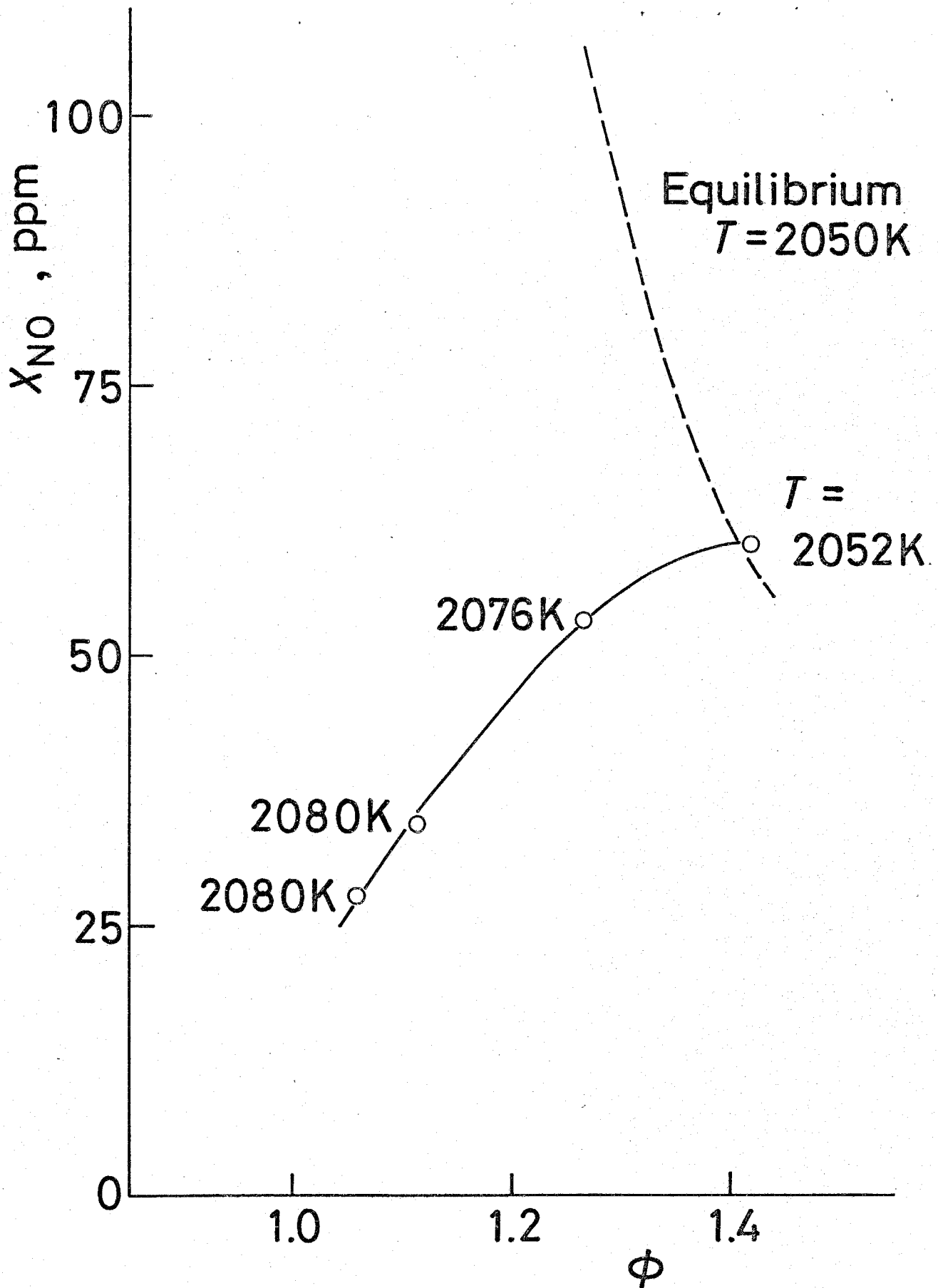


图 2.5-6

に実測NO濃度分布から求めたNO生成速度と、実測O原子濃度とZeldovich機構から計算により求めたNO生成速度の比較を行う。

NO生成速度の実測値はNO濃度分布から次を示す化学種保存式を用いて求めた

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \{ \rho Y_i \mathbf{v} + \mathbf{j}_i \} + r_i \quad \dots (2.5-2)$$

ここで ρ は密度、 Y_i は質量分率、 $\mathbf{v}$ は速度ベクトル、 $\mathbf{j}_i$ は拡散による質量流束、 r_i は質量生成速度をあらわしている。本実験で対象としている火炎は一次元定常火炎であることから、(2.5-2)式の非定常項は零となる。また火炎反応帯近傍におけるNO生成については変曲点近傍における生成速度を対象とすると(2.5-2)式の右辺第2項の拡散項は零となる。また火炎帯後流においてはNO濃度分布がほぼ距離の一次関数であらわされることから、同様に拡散項は零となる。従って、(2.5-2)式は次のようにならわされる。

$$r_i = \frac{d}{dy} (\rho v Y_i) = \rho v \frac{dY_i}{dy}$$

$$= \rho v \frac{d}{dy} \left(\frac{M_i}{M_m} X_i \right) \quad \text{--- (2.5-3)}$$

ここで y はバーナー面からの距離を, X_i は i 成分のモル分率を, M_m は平均分子量を, M_i は i 成分の分子量をあらわしている。実験された NO モル分率と平均分子量から (2.5-3) 式を用いて NO の生成速度を求めることができる。

NO が次に示す拡大 Zeldovich 機構により生成されると仮定すると



NO 生成速度は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} d[\text{NO}]/dt = & k_{1f}[\text{O}][\text{N}_2] - k_{1r}[\text{NO}][\text{N}] \\ & + k_{2f}[\text{N}][\text{O}_2] - k_{2r}[\text{NO}][\text{O}] \\ & + k_{3f}[\text{N}][\text{OH}] - k_{3r}[\text{NO}][\text{H}] \end{aligned}$$

対象としている NO 濃度が平衡濃度に比べて十分小

さい場合には逆反応速度を無視することができ、また、N原子について定常状態近似が適用できる場合には上式は次のように簡単化される。

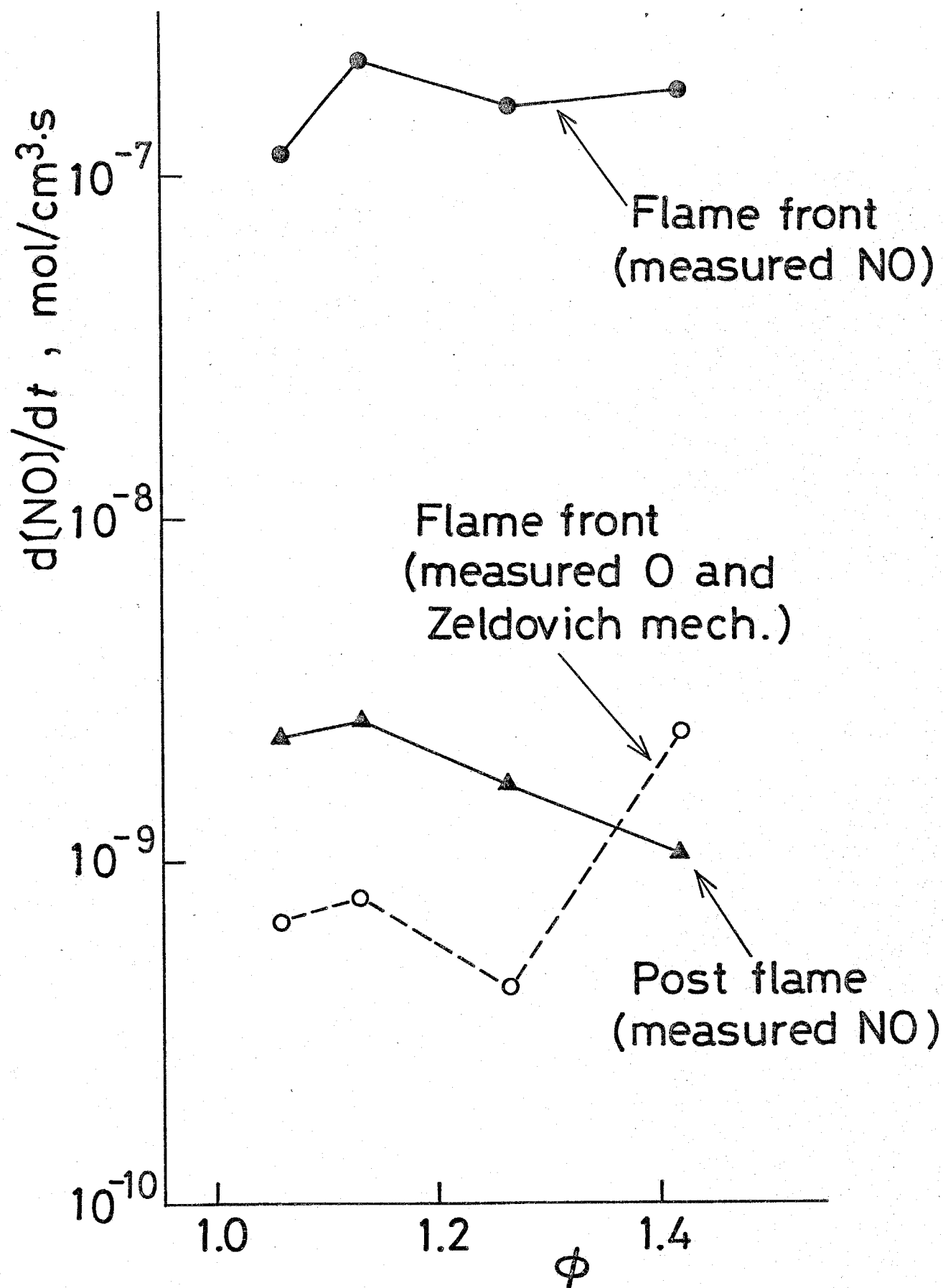
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 k_{if} [\text{O}][\text{N}_2] \quad \dots (2.5-4)$$

ここで k_{if} は次式で与えられる。

$$k_{if} = 6.63 \times 10^{13} \exp(-37790/T) \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s} \quad \dots (2.5-5)$$

すなわち、実測O原子濃度、 N_2 濃度および実測温度から(2.5-4)式を用いてNO生成速度を求めることができる。

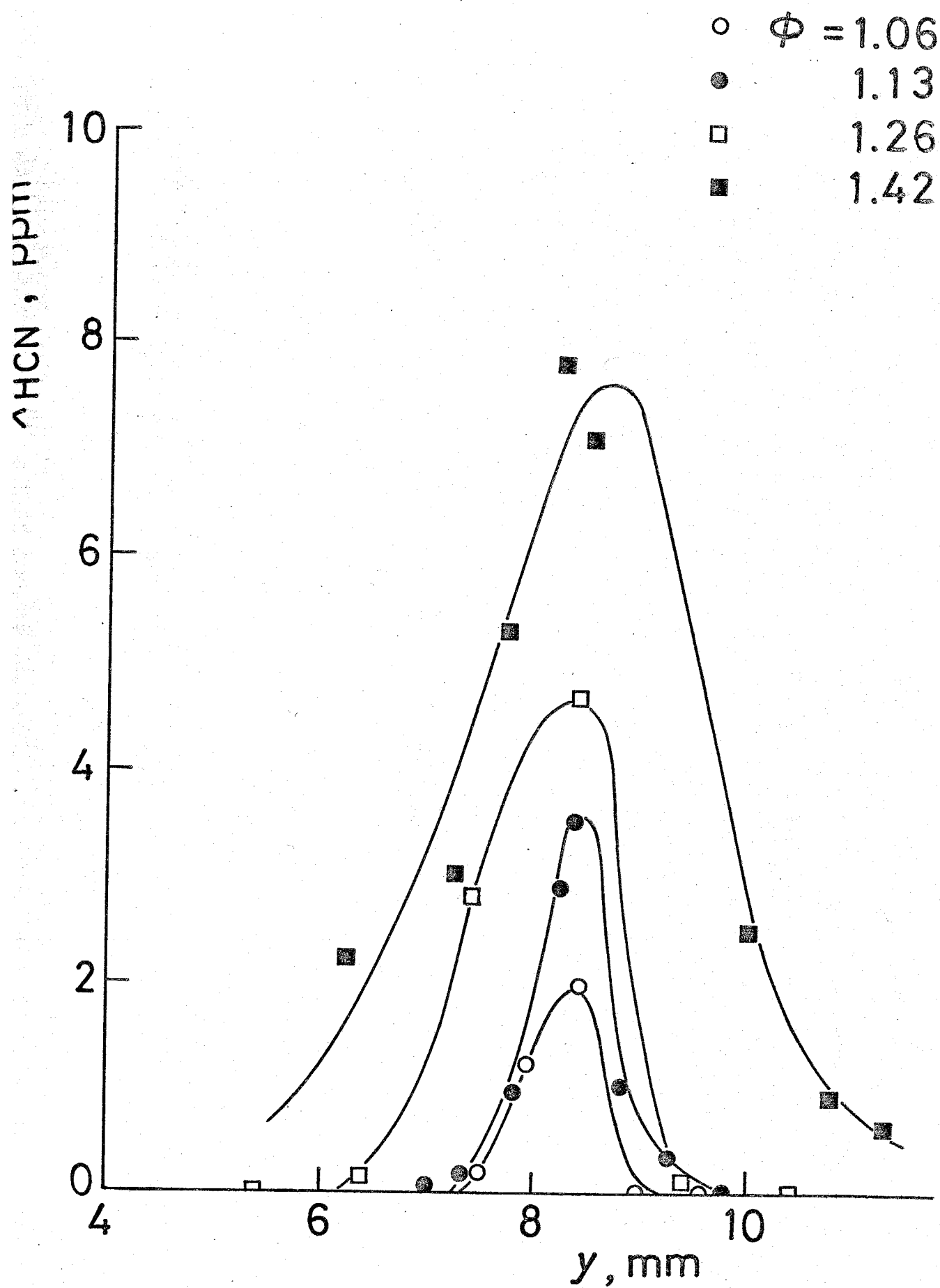
このようにして(2.5-3)式と(2.5-4)式から求められたNO生成速度の比較を図2.5-7に示す。図中、縦軸はNO生成速度をあらわしており、横軸は当量比をあらわしている。●印は実測NO分布から(2.5-3)式を用いて求められた火炎反応帯近傍におけるNO生成速度であり、○印は実測O原子濃度から(2.5-4)式を用いて求められた火炎反応帯



近傍における NO 生成速度をあらわしている。なお
図中には実測 NO 濃度分布から (2.5-3) 式を用い
て求められた火炎帯後流における NO 生成速度(▲)
も示されている。この図から火炎反応帯近傍におけ
る NO 生成速度は火炎帯後流における値の約 100 倍
であること、および実測 NO 濃度分布から求められ
た火炎反応帯近傍における NO 生成速度は実測 O 原
子濃度から求められた値の約 100 倍であることがわ
かる。火炎反応帯内に実測 O 原子濃度の 100 倍もの
O 原子が存在することは考えられず、さらに当量比
が増加するにつれて intercept NO 濃度は増加する
にもかかわらず、図 2.4-6~8 に示したように O
原子濃度は当量比の増加とともに減少することから、
prompt NO の生成は O 原子の超過平衡濃度では説
明できず、Zeldovich 機構以外の NO 生成機構が
prompt NO 生成において重要な役割をはたしてい
るものと思われる。

2・5・3 HCN濃度

Zeldovich機構以外のNO生成機構として炭化水素分解生成物と窒素分子との反応によるものが考えられ、その場合、中間生成物としてHCNが生成される可能性がある。このような観点から燃料過濃なメタン・酸素・窒素予混合火炎中におけるNO, HCNの濃度測定を行った。その測定結果は図2・4-9~12に示されているが、それらのうちHCN濃度測定結果をまとめて図2・5-8に示す。この図から当量比の増加とともにHCN最高濃度は増加しており、またその分布の半値幅も当量比とともに増大していることがわかる。intercept NO濃度も当量比とともに増大するが、このintercept NO濃度とHCN最高濃度の関係を図2・5-9に示す。この図からHCN最高濃度の増加につれて、intercept NO濃度も線型的に増加していることがわかる。以上、intercept NO濃度とHCN最高濃度との比較から、両者とも当量比の増加とともに増大し、両者の間に



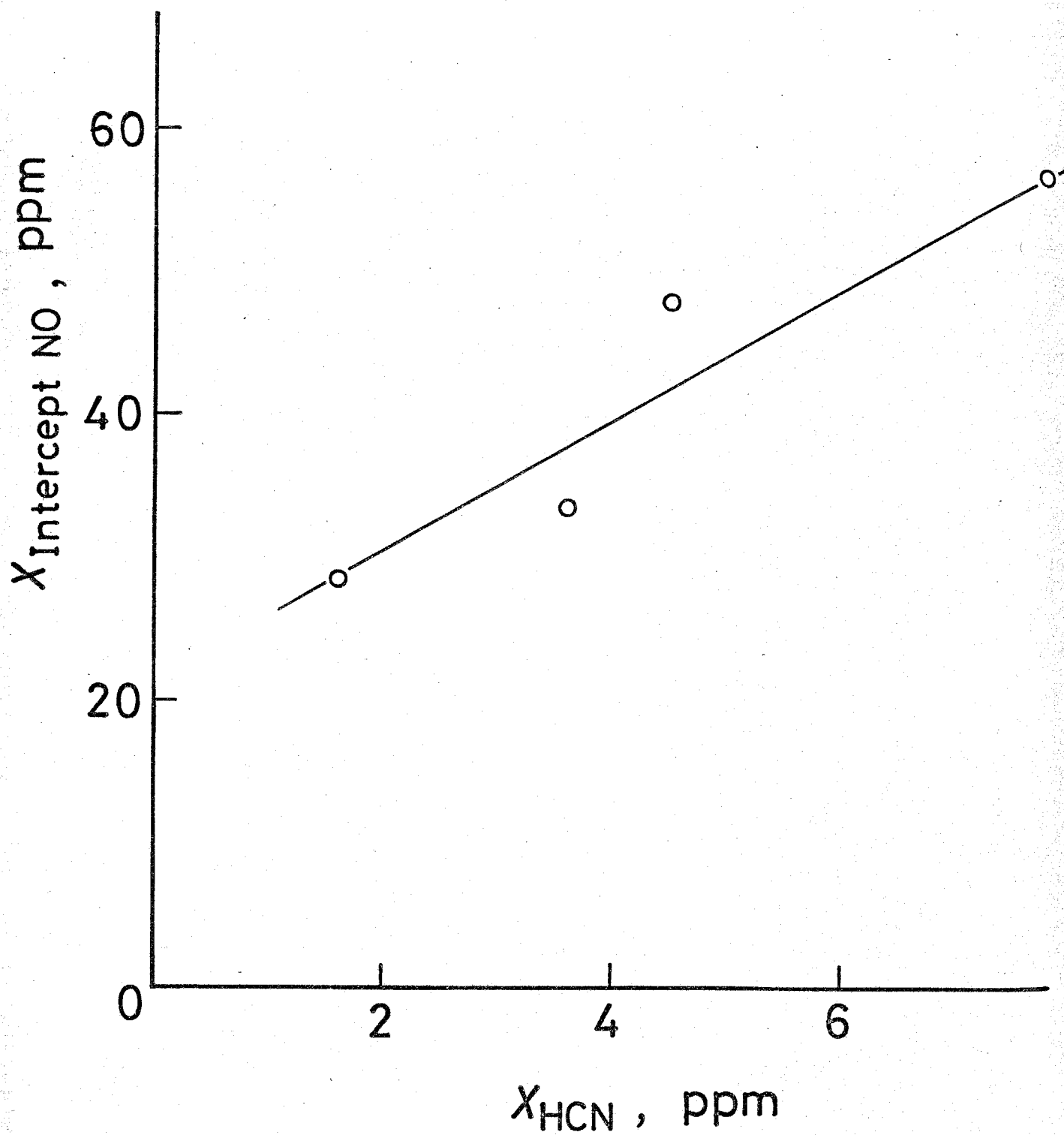


图 2-5-9

ほぼ比例関係が成立することが明らかとなった。このようなことから, prompt NO 生成には HCN を中間生成物とする Zeldovich 機構以外の反応機構が重要な役割を果たしているものと思われる。

2.6 本章の結論

Prompt NO 生成機構の解明を目的として CH_4 - O_2 - N_2 予混合減圧一次元火炎に関する実験的研究を行い、次のような結論を得た。

(1) ガスクロマトグラフィーによる安定化学種の濃度測定結果から、火炎帯後流においても安定化学種は平衡濃度に達していないことが明らかとなった。また $\phi = 1.4$ の場合、実測 O_2 濃度と平衡濃度の比は 10^4 にも達することが明らかとなった。

(2) 実測 O_2 濃度と火炎温度から計算により求められた O 原子の平衡濃度と、ESR により実測した O 原子濃度との比較から、平衡濃度の 10~20 倍もの O 原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなった。

(3) 火炎反応帯近傍には平衡濃度をはるかに上回る O 原子が存在するが、prompt NO の生成は O 原子の超過平衡濃度と Zeldovich 機構では説明できないことが明らかとなった。すなわち、実測

NO濃度分布から求められたNO生成速度は、実測O原子濃度とZeldovich機構から求められた生成速度の約100倍であり、実測濃度の100倍ものO原子が火炎反応帯近傍に存在する可能性はない。さらに当量比の増加につれてintercept NO濃度は増加するにもかかわらず、O原子最高濃度は減少しており、prompt NOの生成をO原子の超過平衡濃度とZeldovich機構で説明することはできない。

(4) シアンイオン選択電極法を用いたHCN濃度測定結果から、HCN最高濃度は当量比の増加につれて増大することが明らかとなった。さらにHCN最高濃度とintercept NO濃度はほぼ比例関係にあり、prompt NO生成においてHCNを経由する反応が重要な役割をはたす可能性があることが明らかとなった。

第3章

予混合火炎における Thermal-
NO 生成に関する理論的研究

3. 1 まえがき

前章に示した予混合火炎における thermal NO 生成に関する実験的研究から, $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 減圧予混合一次元火炎中に平衡濃度よりもかなり多量の O_2 が存在し, また実測 O_2 濃度との平衡を考えた場合に比べて 10 ~ 20 倍の O 原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなった。しかし, prompt NO 生成は O 原子の超過平衡濃度と Zeldovich 機構では説明できず, HCN を中間生成物とする反応機構の重要性が指摘された。

この prompt NO の生成は火炎反応帯内の化学反応と密接に結びついており, その生成機構を解明するためには火炎反応帯内における化学反応を考慮に入れた理論的研究が必要である。さらに実用上重要な拡散火炎における NO 生成機構を解明するためには, 炭化水素燃料と非炭化水素燃料の両者について広い温度範囲, 当量比範囲にわたり NO の生成機構を見出すことが必要である。

このような観点に立ち、燃焼に伴う広い当量比範囲におけるNOの生成機構を解明するためには理論と実験との正確な比較検討が必要であると考え、本章では最も基礎的な場合として $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ および $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 混合気の層流予混合一次元火炎について広い温度範囲、当量比範囲にわたるNO生成機構、特に未解明な点が多く残されている燃料過濃な火炎反応帯内におけるNOの生成機構を明らかにすることを目的としている。

この目的を達成するために理論的研究として拡散などの輸送過程を正確に考慮に入れに基礎方程式の数値計算を行い、まずPeetersら⁽³⁻¹⁾による安定成分、活性基濃度分布の実測値と数値計算結果の比較からメタン酸化に関与する素反応群および速度定数の妥当性の検討を行う。さらに $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 混合気についての数値計算結果と濃度測定結果との対比から非炭化水素燃料である水素・一酸化炭素混合気の火炎反応帯内におけるNO生成に関する問題

点を明らかにし、また $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 混合気についての数値計算結果と濃度測定結果との対比から、prompt NO 生成に関与する素反応およびその速度定数を明らかにする。

以上のような理論的研究と測定結果との対比から炭化水素燃料、非炭化水素燃料の両者に対して、広い温度範囲、当量比範囲にわたる NO 生成の理論的予測を可能にし、NO 排出量低減法に対する熱流体力学的基礎付けに寄与することを目指している。

3・2 数値計算

3・2・1 基礎方程式

層流予混合火炎に対する基礎方程式を導くにあたって次の仮定をおく。

(1) 流れは一次元である。

(2) Soret 効果は無視する。

(3) 混合気は理想気体である。

(4) 低マッハ数の流れ場を対象としているため、圧力は一定である。

(5) 混合気の 55 % 以上が N_2 であり、平均分子量の変化は小さいため、平均分子量の勾配による拡散は無視する。

以上の仮定のもとに質量保存式、化学種保存式は次のようにあらわされる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} = 0 \quad \text{--- (3.2-1)}$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \rho \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) + \dot{m}_i''' M_i \quad \text{--- (3.2-2)}$$

ここで $n_i (\equiv Y_i / M_i)$ なる従属変数を導入すると化学種保存式は次のようになる。

$$\rho \frac{\partial n_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial n_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} (D_i \rho \frac{\partial n_i}{\partial y}) + \dot{m}_i''' \quad \text{--- (3.2-3)}$$

さらに次式で定義される流れ関数 ψ を導入する。

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_t = \rho, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_y = -\rho v \quad \text{--- (3.2-4)}$$

このような流れ関数の導入により、化学種保存式は次のようにあらわされる。

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \psi} (D_i \rho^2 \frac{\partial n_i}{\partial \psi}) + \frac{\dot{m}_i'''}{\rho} \quad \text{--- (3.2-5)}$$

さらに次式で定義される無次元流れ関数を導入する。

$$\omega = (\psi - \psi_H) / (\psi_c - \psi_H) \quad \text{--- (3.2-6)}$$

ここで添字 H, C はそれぞれ高温境界および低温境界における値をあらわしている。以上の座標変換により化学種保存式は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} + \left(\frac{\dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} + \frac{\dot{m}_c'' - \dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} \omega \right) \frac{\partial n_i}{\partial \omega} \\ = \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{D_i \rho^2}{(\psi_c - \psi_H)^2} \frac{\partial n_i}{\partial \omega} \right\} + \frac{\dot{m}_i'''}{\rho} \quad \text{--- (3.2-7)} \end{aligned}$$

ここで $\dot{m}_H''$ および $\dot{m}_C''$ はそれぞれ高温境界および低温境界における質量流束である。

(3.2-7) 式右辺第一項に含まれている拡散係数⁽³⁻²⁾は Marrero-Mason による式を用いて計算し、Marrero-Mason によって取り上げられていない化学種については類似の化学種の拡散係数と同じ値であると仮定した。また $\rho^2 D_i$ は温度の零乗から、 $1/4$ 乗で変化するにすぎない。このことから $\rho^2 D_i$ としては、高温境界と低温境界における値から次式により計算される平均値を用いて数値計算を行った。

$$(\rho^2 D_i)_{\text{mean}} = \frac{2(\rho^2 D_i)_H + (\rho^2 D_i)_C}{3} \quad \dots (3.2-8)$$

本研究で対象としている火炎は熱損失を伴うものであり、損失熱量を理論的に正しく見積ることは困難であるばかりでなく、温度分布と多くの化学種の濃度分布を数値計算により求めるには長い計算時間が必要である。また温度分布は多くの火炎についてかなり正確に測定することができる。これらの理由

から本数値計算においてはエネルギー方程式は解かずに、温度として実測値を用いて数値計算を行った。温度測定精度は $\pm 15\text{ K}$ 程度であると考えられるが、予備的計算から $\pm 15\text{ K}$ の温度変化により NO 濃度の計算値は $2\sim 3\%$ 、 O 、 OH 、 H などの活性基濃度の計算値は約 1% 変化するにすぎないことが明らかとなった。このことからエネルギー方程式を解く代わりに実測温度分布を用いることは妥当であると考えられる。また高温境界および低温境界における質量流束 $\dot{m}_\text{H}''$ および $\dot{m}_\text{C}''$ としても実測値を用いた。

3・2・2 数値計算法

本数値計算法は(3・2-7)式に示した非定常一次元の化学種保存式を適当な初期条件と高温端および低温端における境界条件のもとで解き、十分に時間がたつた、定常な火炎が成立した段階でそれを解とするものである。非定常一次元の化学種保存式は時

間ちに関しては前進差分で、無次元流れ関数 ω に関してはクランク・ニコルソン公式(6点法)を用いて差分化した。このような差分化により基礎方程式、(3.2-7)式は次のように表わされる。

$$P\phi_{i-1,j+1} + Q\phi_{i,j+1} + R\phi_{i+1,j+1} = S_{i,j} \quad \dots (3.2-9)$$

ここで $\phi = n_i$

$$P = (a + b\omega)S + Cr$$

$$Q = -2(1 + Cr)$$

$$R = -\{(a + b\omega)S - Cr\}$$

$$S_{ij} = -\{(a + b\omega)S + Cr\}\phi_{i-1,j} \\ - 2(1 - Cr)\phi_{i,j} \\ + \{(a + b\omega)S - Cr\}\phi_{i+1,j} - 2d\phi k$$

であり、さらに

$$a = \frac{\ddot{m}_H}{\psi_c - \psi_H}, \quad b = \frac{\ddot{m}_c - \ddot{m}_H}{\psi_c - \psi_H}$$

$$S = k/2h, \quad r = k/h^2$$

$$C = \frac{1}{(\psi_c - \psi_H)^2} D\rho^2$$

$$d\phi = \dot{m}_i''' / \rho$$

である。ここで添字 i, j はそれぞれ x, y, z の方向および x, y, z 方向の格子点をあらわしており、 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ はそれぞれ x, y, z 方向および x, y, z 方向の差分間隔をあらわしている。

火炎のように非常に大きさの異なる速度定数を含む素反応群からなる連立微分方程式においては、演算誤差のために計算時間間隔に制限が加えられる。

陽解法の場合、この時間間隔が非常に短くなり、長時間の計算が不可能となるため陰解法を用いた。

この際、化学種生成項 $\dot{m}_i'''$ を線形化する必要がある。本数値計算においては次のような線形化を行った。

(3-3)

に。

$$\dot{m}_i''' = \dot{m}_{i1}''' + \frac{\dot{m}_{i2}'''}{n_{i,\tau}} n_i \quad \text{--- (3-2-10)}$$

ここで $\dot{m}_{i1}'''$ は $\dot{m}_i'''$ のうち n_i を含まない反応による寄与であり、 $\dot{m}_{i2}'''$ は n_i を含む反応からの寄与であり、添字 τ は Δt 時間前の値を示す。

このようにして得られた3項方程式 (3-2-9) は

消去法によりその解を求めた。低温における境界条件としては各成分の濃度が未燃混合気の濃度に等しいとし、高温境界においては濃度勾配が零であるとした。x方向の差分間隔 $\Delta x = \Delta \tau$ は最初 5×10^{-7} 秒であり、 $\tau = 1.283 \times 10^{-2}$ 秒まで $\Delta \tau$ 進むごとに1.015倍されている。またy方向の差分間隔 Δy は0.02である。初期条件としては CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O の濃度をyの5次式であらわしたものを用い、活性基の濃度は零であるとした。

3・3 素反応速度定数の検討

数値計算において $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 混合気に対しては H , OH , O , N , NO , CO , CO_2 , H_2 , O_2 , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , N_2 の13成分を考慮に入れ, $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$ 混合気に対しては上記に CHO , CH_2O , CH_2 , CH_3 , CH_4 , HCN , HN , CN の8成分を加えた21成分を考慮に入れ数値計算を行った。表3・3-1に数値計算に使用した51の素反応とその速度定数を示す。これらの素反応の逆反応速度定数はJANAF⁽³⁻⁴⁾熱化学表の値を用いて計算した。表3・3-1に示した素反応速度定数のうち, H_2 , CO の酸化反応に関与するものは多くの研究者によって研究されており, ほぼ確定した速度定数が提案されている⁽³⁻⁵⁾。しかしメタン酸化反応に関与する素反応速度定数には未確定のものも残されており, メタン酸化反応に関与するものの妥当性を検討することが必要である。このようなことから, 本研究においてはFristromらの質量分析

表 3·3-1 素反应速度定数

$$k_f = AT^n \exp(-E/T) \quad (\text{单位: cm, K, mol, S})$$

番号	反 应	k_f		
		A	n	E
1	$\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	1.00×10^{17}	0	44310
2	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.80×10^{13}	0	2510
3	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	2.10×10^{13}	0	4550
4	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.24×10^4	3.0	4410
5	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00×10^{11}	0	0
6	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.30×10^{14}	0	1000
7	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	4.00×10^{12}	0	0
8	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{CHO} + \text{OH}$	3.00×10^{13}	0	0
9	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	2.90×10^{13}	0	370
10	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CHO} + \text{H}_2$	5.45×10^{13}	0	2250
11	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$	5.25×10^{15}	0	17620
12	$\text{CHO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	1.00×10^{14}	0	0
13	$\text{CHO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	3.00×10^{10}	1.0	0
14	$\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	3.00×10^{13}	0	0

番号	反 应	kf		
		A	n	E
15	$\text{CHO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	4.60×10^{12}	0	0
16	$\text{CHO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	2.00×10^{12}	0.5	14400
17	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51×10^{17}	1.3	-385
18	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	5.90×10^{15}	0	2060
19	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	2.24×10^{14}	0	8460
20	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	1.80×10^{10}	1.0	4480
21	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	6.80×10^{13}	0	9240
22	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$	9.30×10^{13}	0	10250
23	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	8.40×10^{17}	-0.46	0
24	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	2.62×10^{16}	-0.84	0
25	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	3.24×10^{18}	-1.20	0
26	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	1.00×10^{15}	0	0
27	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	1.50×10^{15}	0	-500
28	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	2.50×10^{13}	0	350
29	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	5.00×10^{13}	0	500
30	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.80×10^{13}	0	500

番号	反 应	kf		
		A	n	E
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.00×10^{13}	0	910
32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	1.70×10^{12}	0	1900
33	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	2.20×10^{15}	0	5900
34	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$	2.80×10^{13}	0	3200
35	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.00×10^{14}	0	0
36	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$	4.80×10^{13}	0	500
37	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1.20×10^{17}	0	22910
38	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.00×10^{11}	0	5010
39	$\text{O} + \text{N}_2 = \text{NO} + \text{N}$	6.63×10^{13}	0	37790
40	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	8.98×10^9	1.0	3280
41	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	4.20×10^{13}	0	0
42	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	2.00×10^{11}	0.7	1510
43	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.00×10^{10}	0.7	1010
44	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CHO} + \text{H}$	3.00×10^{13}	0	0
45	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2$	3.00×10^{13}	0	0
46	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	1.20×10^{13}	0	0

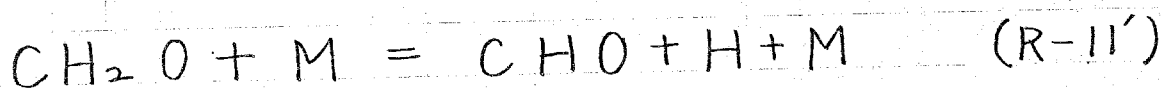
番号	反 応	k_f		
		A	n	E
47	$\text{CH}_2 + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{NH}$	2.22×10^{12}	0	12590
48	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	2.00×10^{12}	0.6	2520
49	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{NO}$	1.00×10^{14}	0	0
50	$\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	1.30×10^{13}	0	0
51	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{11}	0.5	1010

計を用いた安定化学種の濃度分布測定結果および⁽³⁻⁶⁾

Peetersらの質量分析計を用いた安定化学種および⁽³⁻⁷⁾
 活性基濃度分布測定結果と本数値計算結果との比較

を行い、メタン酸化反応に関する素反応速度定数の妥当性の検討を行う。

Bowmanは反応11のかわりに次の反応を採用している。⁽³⁻⁸⁾



そしてその速度定数として

$$k_{11'} = 1.0 \times 10^{14} \exp(-18500/T) \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$

を採用している。しかし表3.3-1に示した反応11

のかわりに Bowman により採用された反応および速

度定数を用いると、図3.3-1に示すように反応帯

の厚さは実測のものに比べてかなり厚くなる。この

図は Fristrom らによる安定化学種濃度測定結果と⁽³⁻⁶⁾

本数値計算結果との比較を示したものであり、実線

は Fristrom らによる測定結果を、また一点鎖線は

Bowman により採用された速度定数を用いた数値計

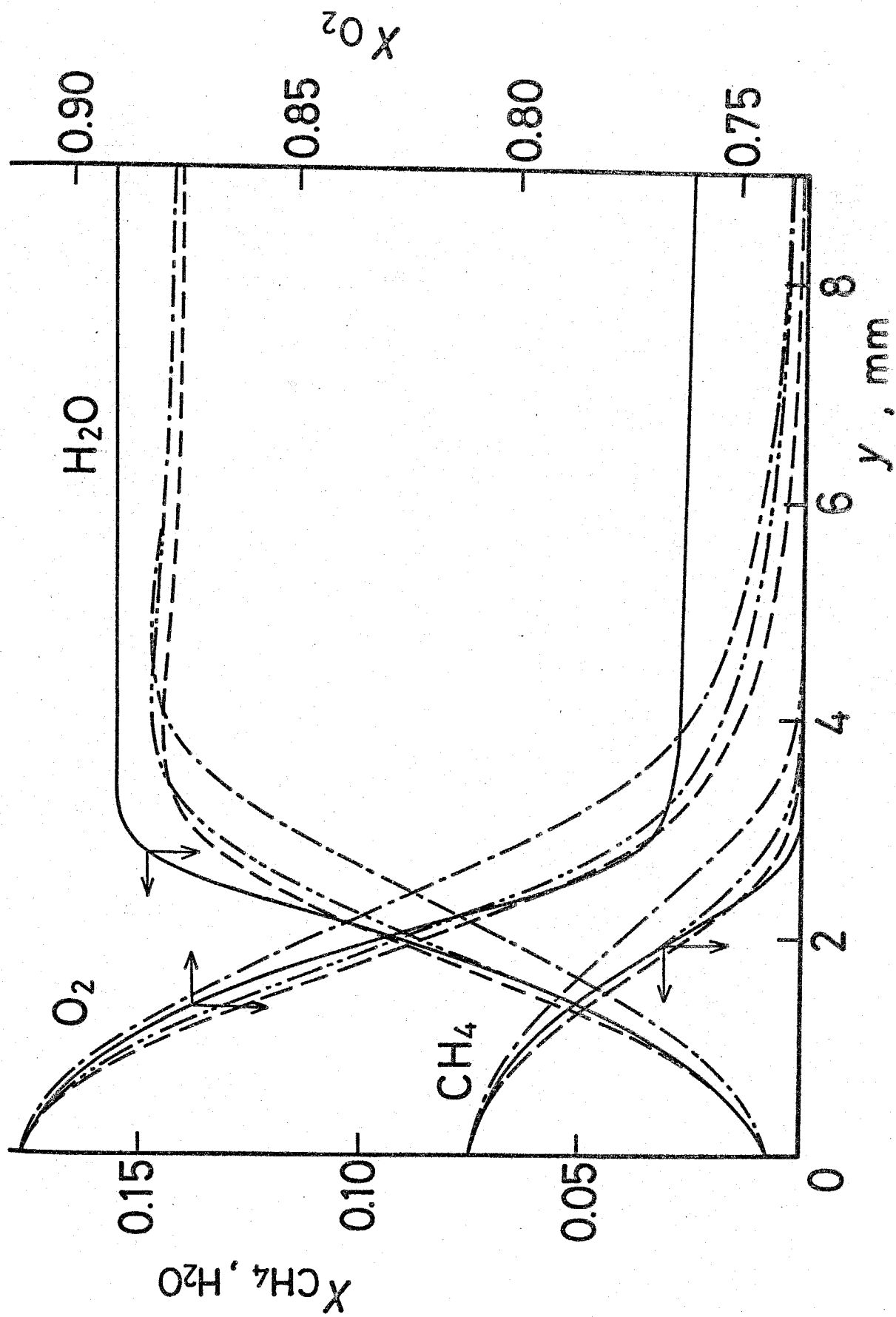


图 3·3-1 (a)

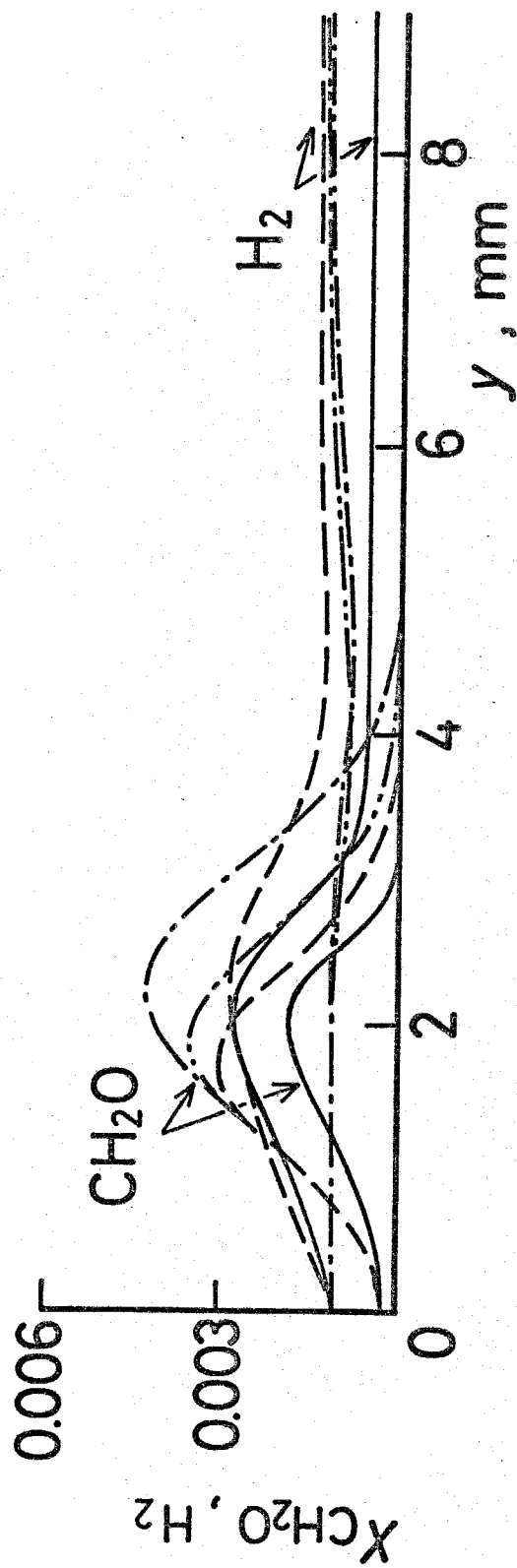
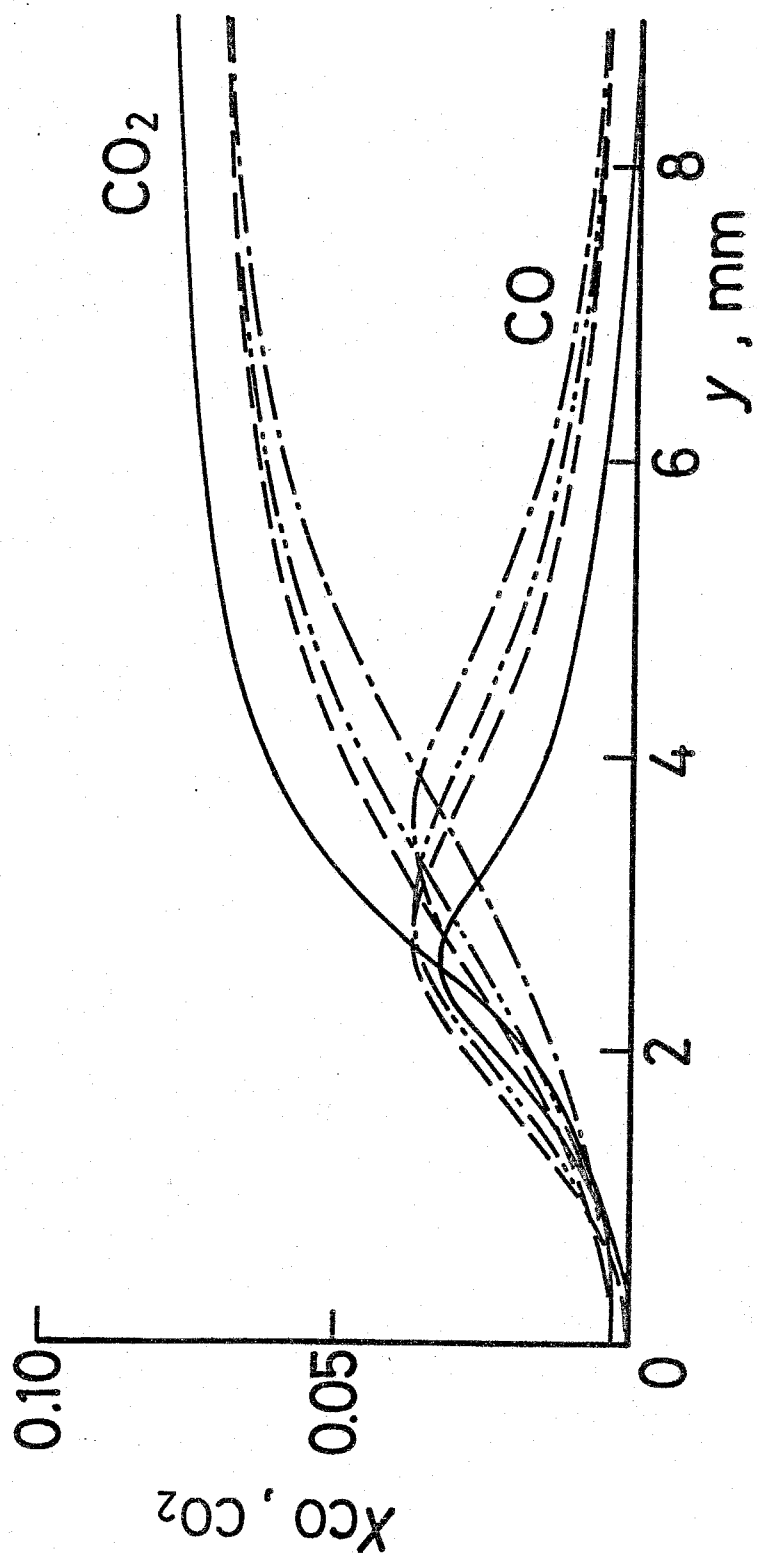


图 3.3-1 (b)

算結果をあらわしている。この点を改善するためには図中二点鎖線で示したように、この速度定数を10倍し、

$$k_{11'} = 1.0 \times 10^{15} \exp(-18500/T) \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

としなければならない。しかしこのような速度定数の修正によって反応帯厚さは改善されるが、実線と二点鎖線の比較から明らかなように実験的に観察された初期の急激な H_2 の生成を説明することはできない。この初期の急激な H_2 の生成はPeetersらによる実験的研究⁽³⁻⁷⁾によっても観察されており、Bowmanによって採用された反応と速度定数によっては火炎中における安定化学種の濃度分布の予測はできない。

Peetersら⁽³⁻⁷⁾は質量分析計を用いた実験的研究から反応11の速度定数として次の値を提案している。

$$k_{11} = 2.1 \times 10^{16} \exp(-17620/T) \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

この速度定数を用いることにより、実験的に観察された初期の急激な H_2 の生成を予測することはできるが、この速度定数を用いた場合反応帯厚さは実測

値よりもかなり薄いものとなる。このような Fristrom らの実験結果と本数値計算結果の比較から、反応11の速度定数として次の値が適切であることが明らかとなった。

$$k_{11} = 5.25 \times 10^{15} \exp(-17620/T) \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$

Fristrom らによる安定化学種濃度測定結果と本数値計算結果の比較から、安定化学種については、表3.3-1に示した素反応速度定数によりその濃度分布が比較的よく予測できることが明らかとなったが、活性基濃度分布も含めてメタン酸化反応に関する速度定数の妥当性を検討するために Peeters らの質量分析計を用いた安定化学種および活性基濃度分布測定結果⁽³⁻⁷⁾と本数値計算結果との比較を行った。

その結果を図3.3-2に示す。図3.3-2(a)は、

CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O の濃度分布の比較を、(b)は H , OH , O , H_2 , H_2O の濃度の比較を、(c)は CH_3 , CH_2O の濃度の比較を示しており、横軸はバーナー面からの距離を、縦軸

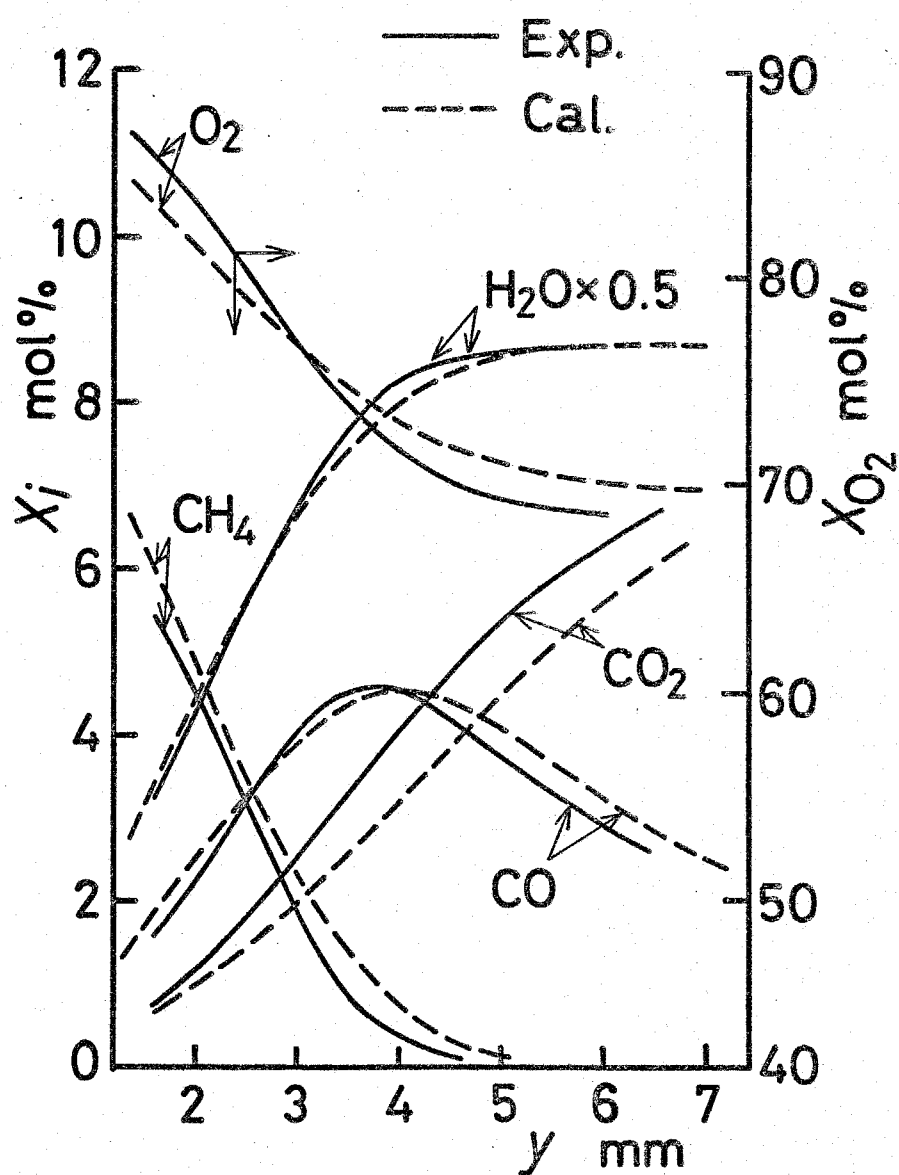


图 3.3-2 (a)

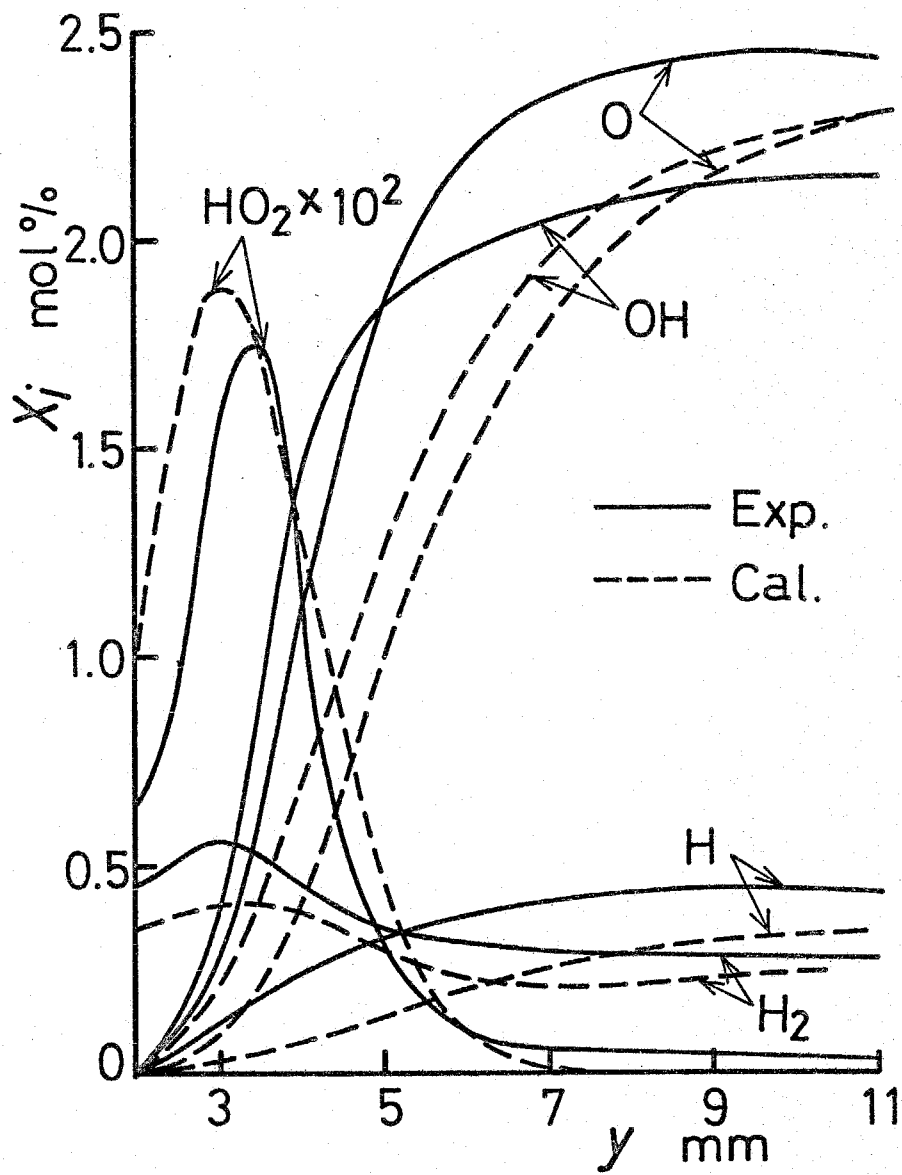


図 3.3-2 (b)

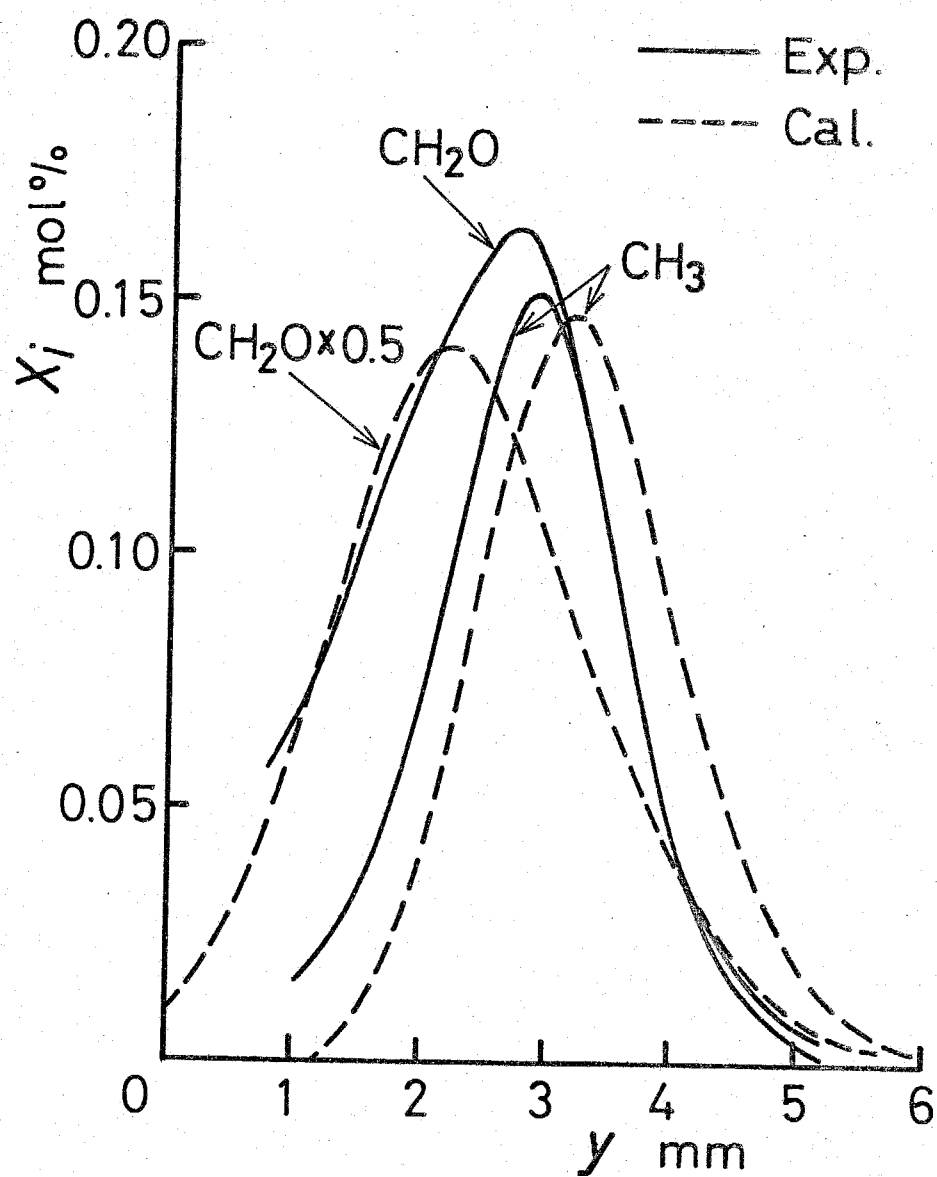


图 3·3-2 (C)

は各成分のモル分率を示している。また実線は Peeters らによる実測値を示しており、破線は表 3-1 に示した素反応群を用いた本数値計算結果を示している。これらの図から CH_2O 以外のすべての化学種について実測値と計算値が比較的良好に一致していることがわかる。また CH_2O については、Peeters らが測定結果に 2 倍程度の測定誤差を見積もっていることから、実測値と本数値計算結果は測定誤差範囲内で一致していることがわかる。

Prompt NO 生成には CH_2 などの炭化水素分解生成物が重要な役割をはたしている可能性があり、prompt NO 生成を理論的に正しく予測するためには、これら炭化水素分解生成物濃度を理論的に正しく予測することが必要である。このようなことから、Peeters らによる質量分析計を用いた CH_2 濃度の測定結果⁽³⁻⁹⁾と本数値計算結果の比較を行った。図 3-3 には $\phi = 0.98$ 、火炎最高温度 2550 K、圧力 16.5 Torr の $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{Ar}$ 火炎中の CH_2

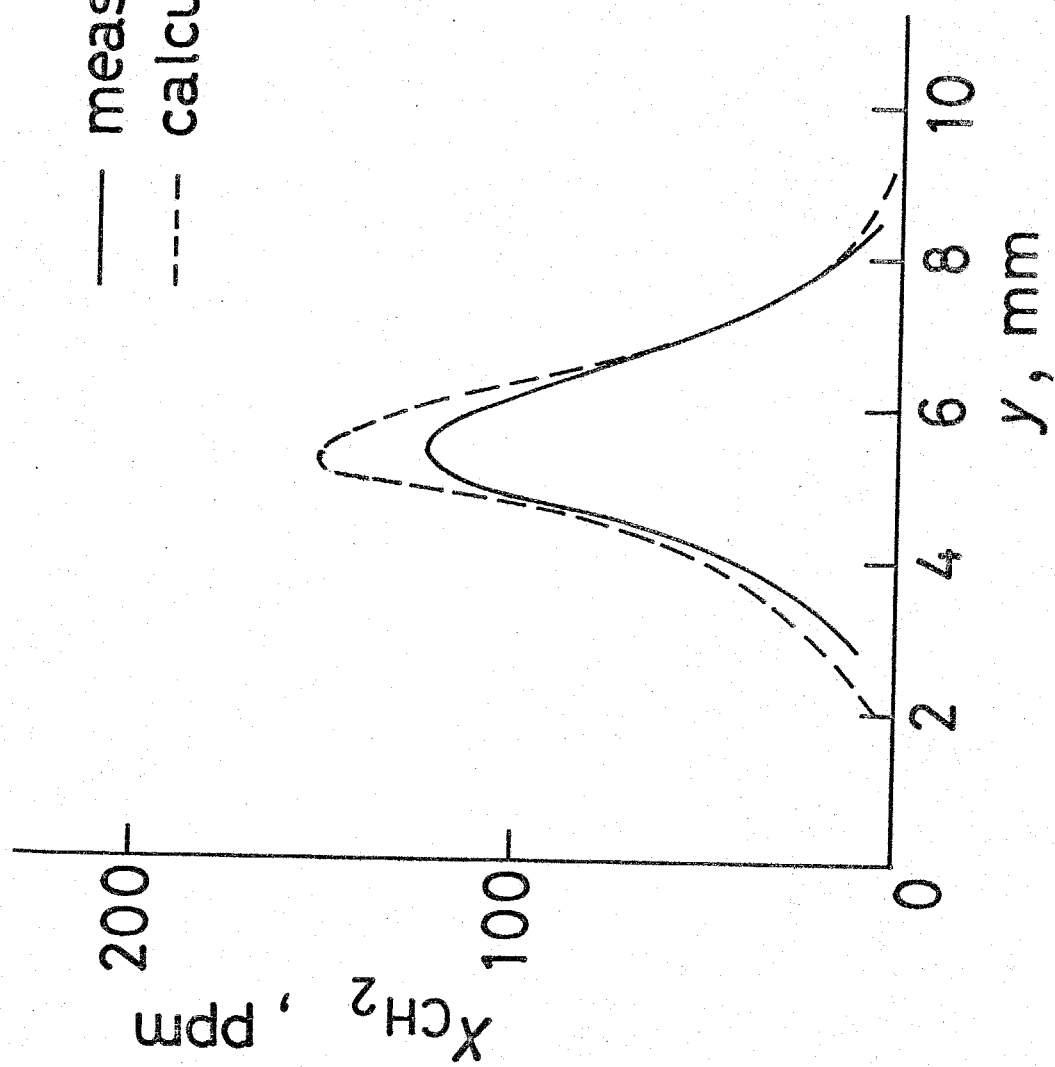


图 3·3-3

濃度分布の実測値が実線で、また本数値計算結果が破線で示されている。この図から CH_2 濃度分布は本数値計算により良い精度で予測できることがわかる。また CH_2 最高濃度も 20 % の精度で予測できることが明らかとなった。

以上説明したように、Fristrom らや Peeters らの質量分析計を用いた化学種濃度分布測定結果と本数値計算結果の比較から、表 3・3-1 に示した素反応群を用いた本数値計算により濃度分布測定結果を良い精度で予測できることが明らかとなった。このようなことをふまえて、第 2 章に示した安定化学種濃度分布測定結果と本数値計算結果の比較を行い、その結果を図 3・3-4 に示す。この図は当量比 $\phi = 1.26$ の場合の CH_4 , O_2 , H_2O の濃度分布を示しており、この図から実測濃度分布は本数値計算により十分良い精度で予測できることがわかる。また図 3・3-5 には第 2 章に示した $\phi = 1.26$ の場合の NO , HCN 濃度分布の実測値と数値計算結果が示されて

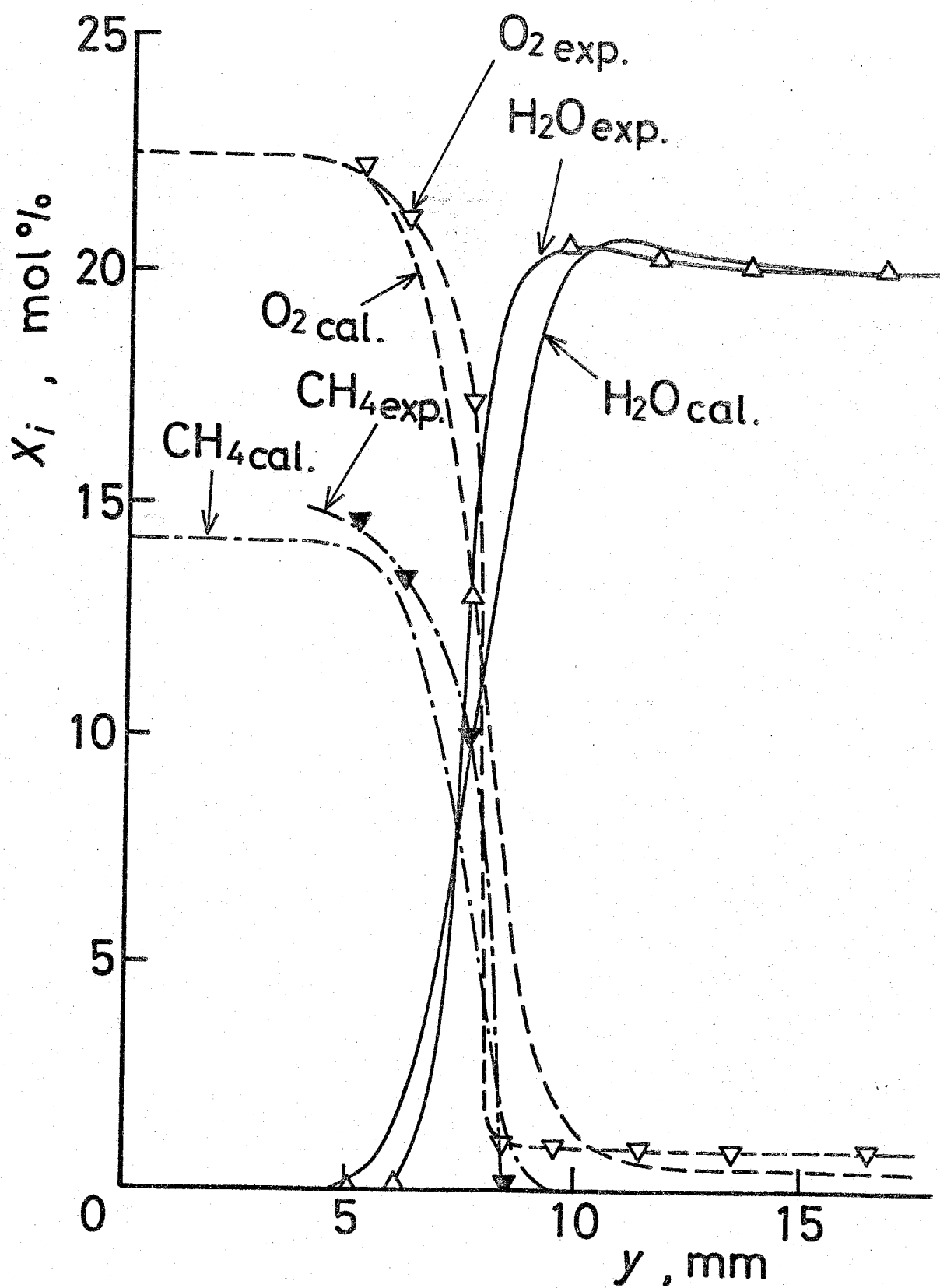


图 3.3-4

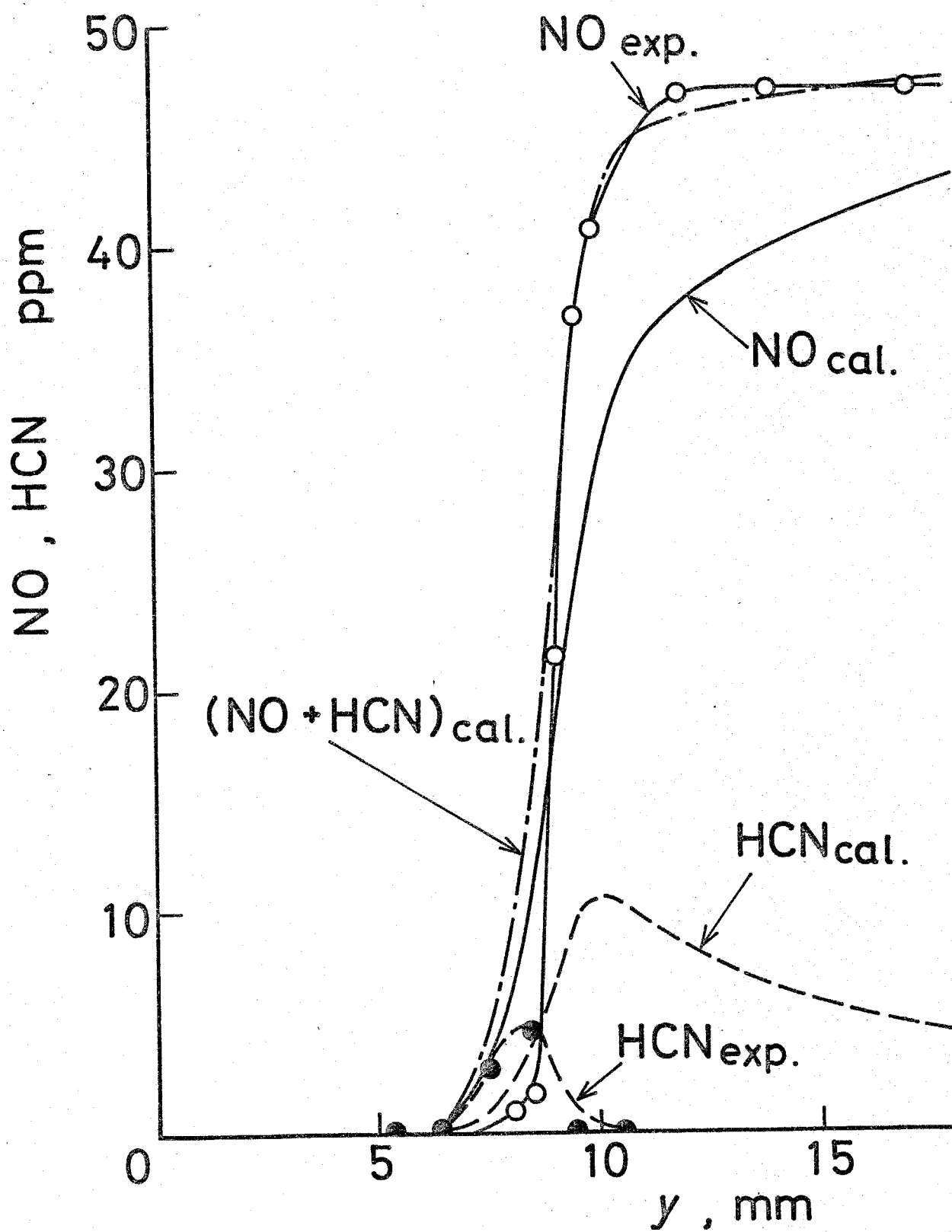


图 3.3-5

いる。この図から NO と HCN の濃度分布は本数値計算により、良い精度で予測できるが、反応帯後流における HCN 濃度の実測値は数値計算値に比べて小さく、また NO 濃度の実測値は NO と HCN 濃度の計算値の和に一致していることがわかる。このことは本研究では減圧火炎を用いているため、 O 、 OH などの濃度が比較的高く、そのような状況下ではサンプリングプローブ内で HCN が NO に酸化されるためであると思われる。

以上説明したように、表 3-3-1 に示した素反応速度群を用いた本数値計算により、安定化学種、活性基、 NO 、 HCN などの濃度分布を比較的良好な精度で予測できることが明らかとなったので、以下に炭化水素燃料、非炭化水素燃料の両者について広い温度範囲、当量比範囲にわたる NO 生成の理論的予測の可能性について検討を行う。

3・4 実験結果との比較

3・4・1 $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎における NO 生成

燃料希薄火炎の火炎帯後流における NO 生成は拡大 Zeldovich 機構により説明できることが従来の研究により明らかにされているが、火炎反応帯内における NO の生成は活性基濃度の超過平衡などのために十分明らかにされていない点が多く残されている。ここでは炭化水素分解生成物を含まない $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎について反応帯近傍の NO 濃度分布の測定結果と数値計算結果とを比較検討することにより、非炭化水素燃料である $\text{CO} - \text{H}_2$ 混合気を燃焼させた際の火炎反応帯内における NO 生成について広範囲の当量比、火炎最高温度に対する依存性を明らかにすることを目的としている。この場合の CO と H_2 のモル比は $0.45 : 0.55$ であり、当量比範囲 $\phi = 0.8 \sim 1.2$ 、火炎最高温度範囲 $T_{\max} = 1745 \sim 1960 \text{ K}$ について数値計算結

果と実測値の比較を行った。 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎の実験に用いた実験装置および測定方法は第2章に示したものと同様なものであり、その実験条件が表3・4-1に示されている。実験結果の代表例としてNO濃度分布の計算値と実測値の比較を図3・4-1～3に示す。各図において縦軸はNO濃度を示しており、横軸はバーナー面からの距離をあらわしている。

表3・4-1 一酸化炭素・水素火炎の実験条件

番号	ϕ	N_2/O_2 mol/mol	T_{max} K.
A-1	0.8	3.20	1830
A-2		2.83	1960
A-3	1.0	3.79	1745
A-4		3.31	1910
A-5	1.2	4.44	1800
A-6		3.59	1890

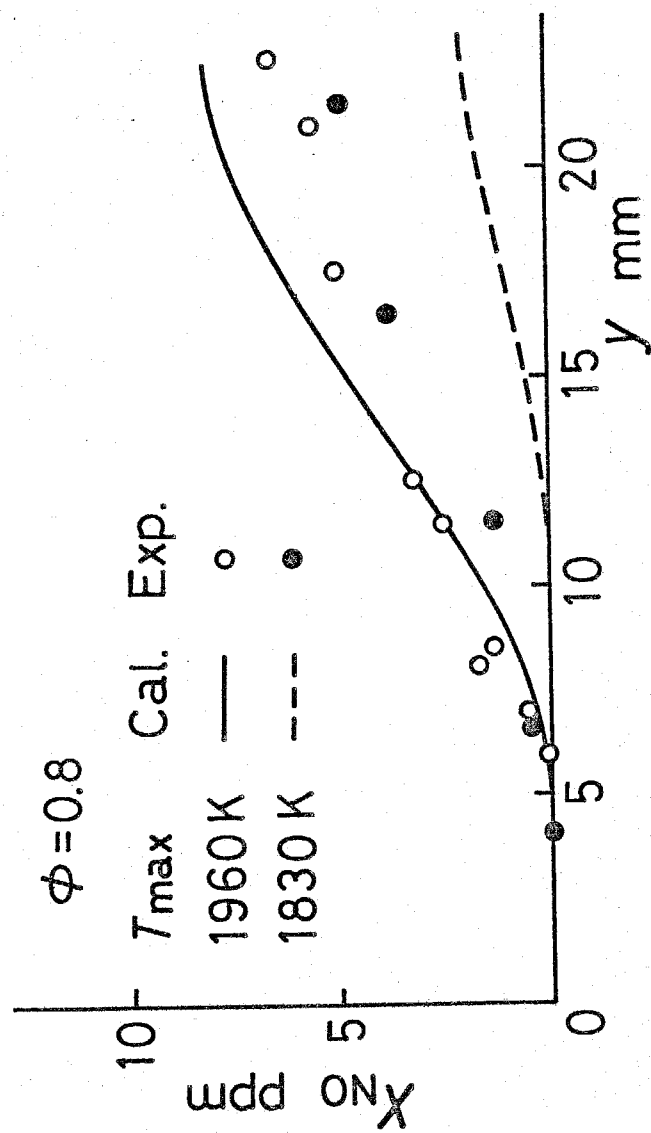


图 3·4-1

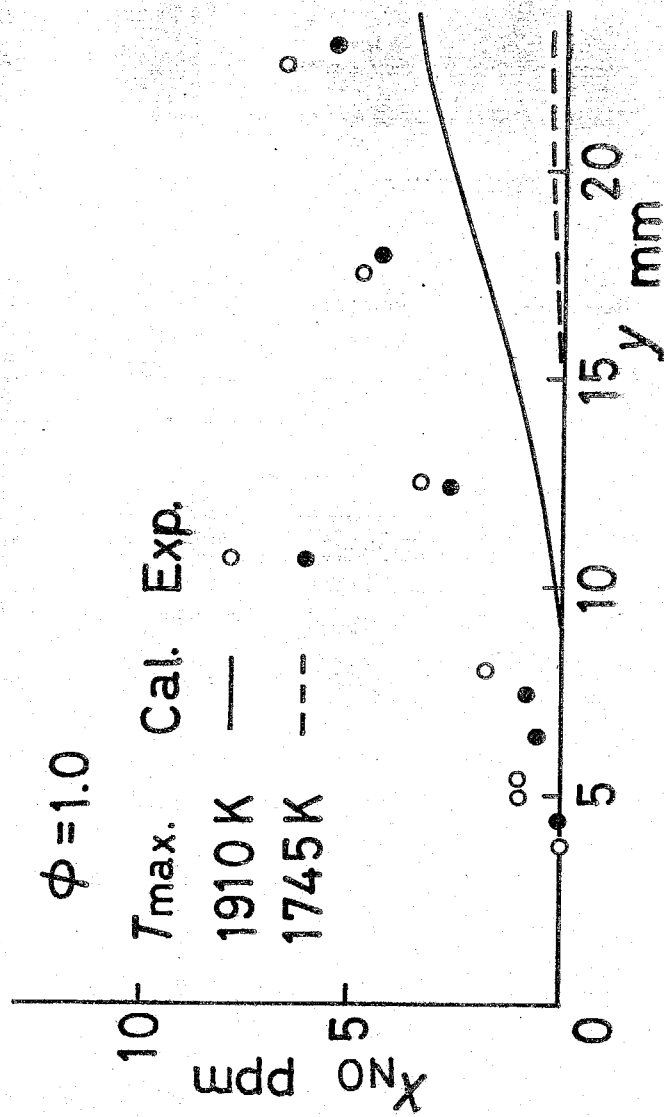


图 3.4-2

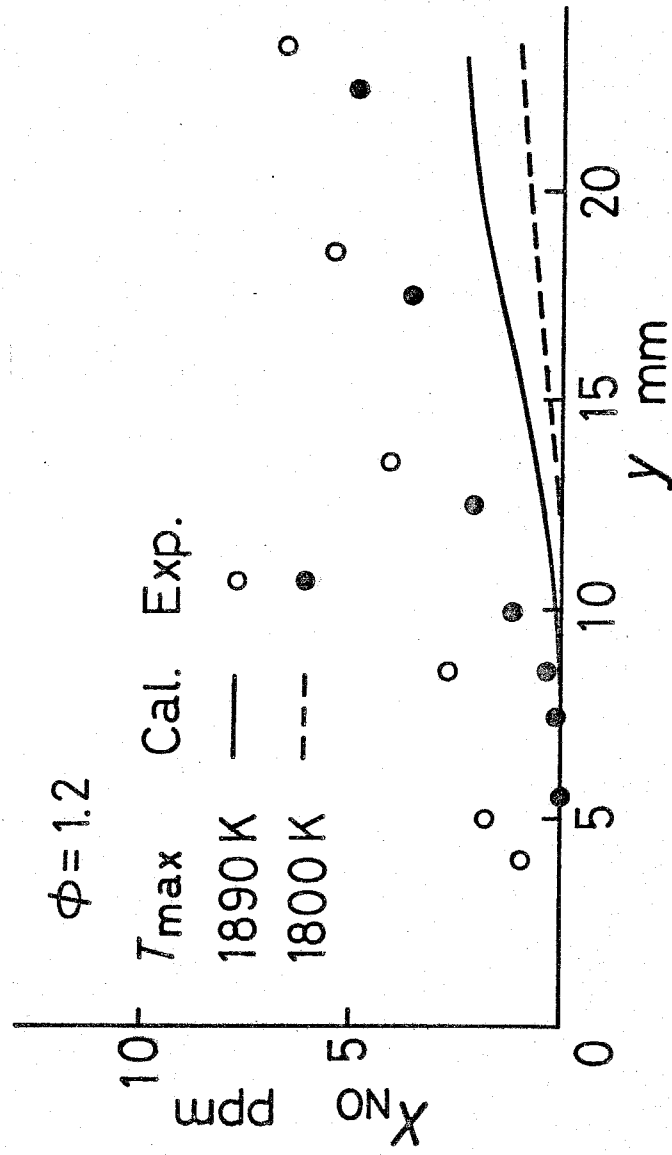


图 3.4-3

NO 濃度の実測値は○印および●印で示されており、さきに説明した素反応群のうち CO-H₂ 混合気の酸化に関与する反応および拡大 Zeldovich 機構 (表 3.3-1 の反応のうち反応 17~41 まで) を考慮に入れた数値計算結果が実線および破線で示されている。なお NO 濃度はドライベースに換算しており、CO₂ の負干渉に対しては補正を施してある。

図 3.4-1 は火炎 A-1, A-2 ($\phi = 0.8$, $T_{max} = 1830\text{K}$, 1960K) の NO 濃度分布の実測値と計算値を示したものである。この図から実測 NO 生成速度は測定範囲内ではほぼ一定であり、温度依存性はほとんど示していないことがわかる。また炭化水素を燃料とした場合に観察される火炎反応帯内における急激な NO 生成は、この場合には観察されておらず、いわゆる prompt NO の生成には炭化水素分解生成物の存在が必要であることがわかる。また濃度分布の実測値と計算値の比較から、実測濃度はあまり強い温度依存性を示さないのに対して、拡

大 Zeldovich 機構に基づく濃度分布の計算結果は強い温度依存性を示すことがわかる。特に火炎温度が低い $T_{\max} = 1830 \text{ K}$ の場合に、数値計算により予測されるよりもかなり多量の NO が生成されていることがわかる。

図 3・4-2 は火炎 A-3, A-4 ($\phi = 1.0$, $T_{\max} = 1745 \text{ K}, 1910 \text{ K}$) の NO 濃度分布の実測値と計算値を示している。 NO 濃度分布の傾向は、 $\phi = 0.8$ の場合と同様であり、 NO 生成速度の実測値はほとんど温度依存性を示さないのに対して、拡大 Zeldovich 機構に基づく数値計算結果は強い温度依存性を示している。また特に火炎最高温度が低い $T_{\max} = 1745 \text{ K}$ の場合には実測 NO 生成速度は数値計算結果に比べてかなり大きな値を示していることがわかる。

図 3・4-3 は火炎 A-5, A-6 ($\phi = 1.2$, $T_{\max} = 1800 \text{ K}, 1890 \text{ K}$) の NO 濃度分布の実測値と計算値を示している。この場合には $\phi = 0.8$,

1.0の場合と同様に拡大Zeldovich機構により予測されるよりも多量のNOが生成されていることがわかる。また図3.4-1~3の比較から、CO-H₂火炎においては当量比に依存せず、ほぼ同程度の量のNOが生成されていることがわかる。

以上、CO-H₂-O₂-N₂予混合火炎におけるNO生成に関する数値計算結果と実験結果の比較から、CO-H₂酸化反応機構と拡大Zeldovich機構に基づく数値計算により予測されるよりも、かなり多量のNOが生成されることが明らかとなった。本数値計算においては、CO、H₂の詳細な酸化反応機構を考慮に入れ、火炎反応帯内における活性基などの超過平衡濃度も考慮に入れられている。したがって、実験において観察された高いNO生成速度と低い温度依存性は非炭化水素燃料であるCO-H₂予混合火炎反応帯内において拡大Zeldovich機構以外の機構によりNOが生成されているためであると思われる。

3・4・2 $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎に おける NO 生成

炭化水素燃料を燃焼させた場合、火炎反応帯内において NO が急激に生成されることが前章において明らかにされた。この火炎反応帯内で急激に生成される prompt NO の生成機構は火炎反応帯内の化学反応に依存しているため非常に複雑であり、その生成機構を解明するためには理論と実験の正確な比較検討が必要である。ここでは炭化水素系燃料の代表としてその酸化反応が比較的よく研究されているメタンをとりあげ、 $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎反応帯内における NO 生成について、その濃度分布測定結果と数値計算結果とを比較することにより、メタン燃焼時の火炎反応帯内における NO 生成機構を明らかにすることを目的としている。

$\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎における NO 濃度測定の実験条件を表 3・4-2 に示す。これらのうち代表的な実験結果につき NO 濃度の実測値と計算値の

表 3・4-2 メタン火炎の実験条件

番 号	ϕ	N_2/O_2 mol/mol	T_{max} K
B-1	0.8	3.08	1890
B-2		2.77	2035
B-3		2.48	2120
B-4	1.0	3.19	1940
B-5		2.84	2215
B-6	1.2	3.04	1935
B-7		2.74	2080
B-8		2.36	2250
B-9	1.4	2.22	2115
B-10		2.08	2160

比較を図3・4-4～7に示す。各図において縦軸はNO濃度を示しており、横軸はバーナー面からの距離を示している。NO濃度の実測値は○印で示されており、表3・3-1に示した素反応速度定数を用いた数値計算結果のうちNO濃度が実線で、またNOとHCN濃度の和が破線で示されている。なおNO濃度はドライベースに換算しており、CO₂の負干渉に対して補正を施してある。

図3・4-4は火炎B-1 ($\phi = 0.8$, $T_{\max} = 1890\text{K}$)のNO濃度分布を示しており、火炎温度最高点付近でNOが急激に生成されていることがわかる。これがprompt NOと呼ばれるものであり、初期の急激なNO濃度の勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義されたintercept NO濃度は11 ppmである。また数値計算によるHCN最高濃度は約1 ppmである。NO濃度の実測値と計算値の比較から、NO濃度の実測値は計算値にほぼ一致していることがわかる。

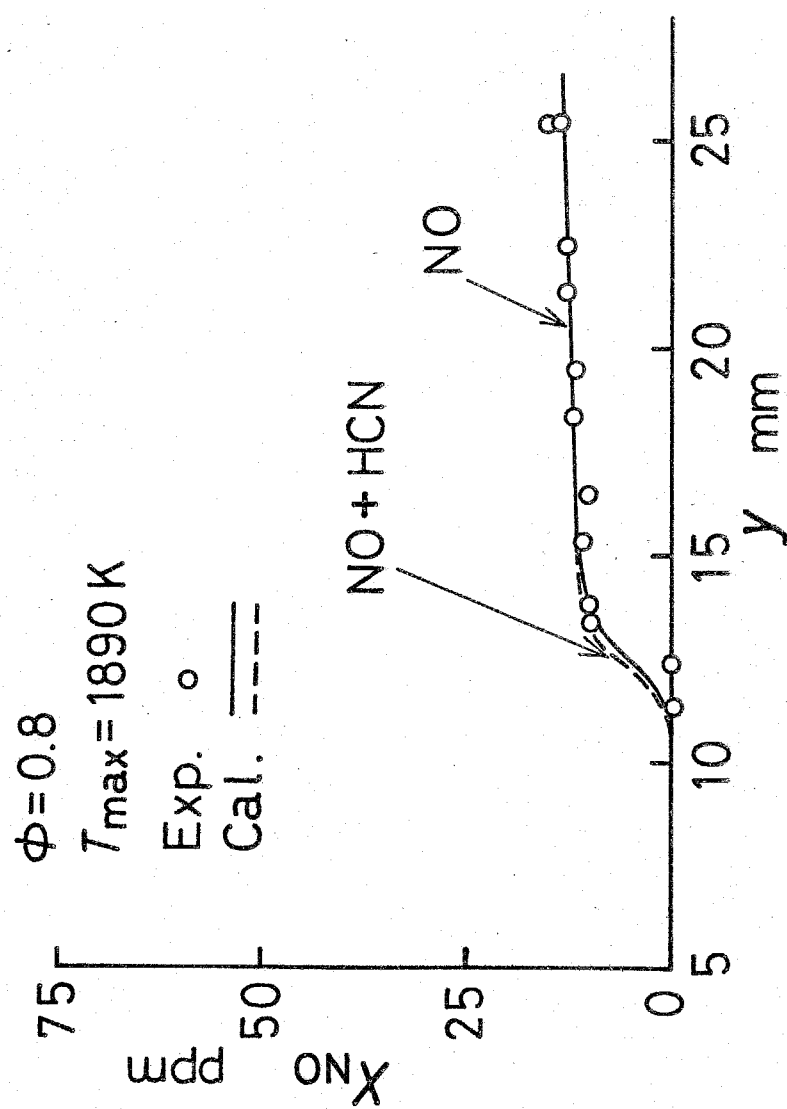


图 3·4-4

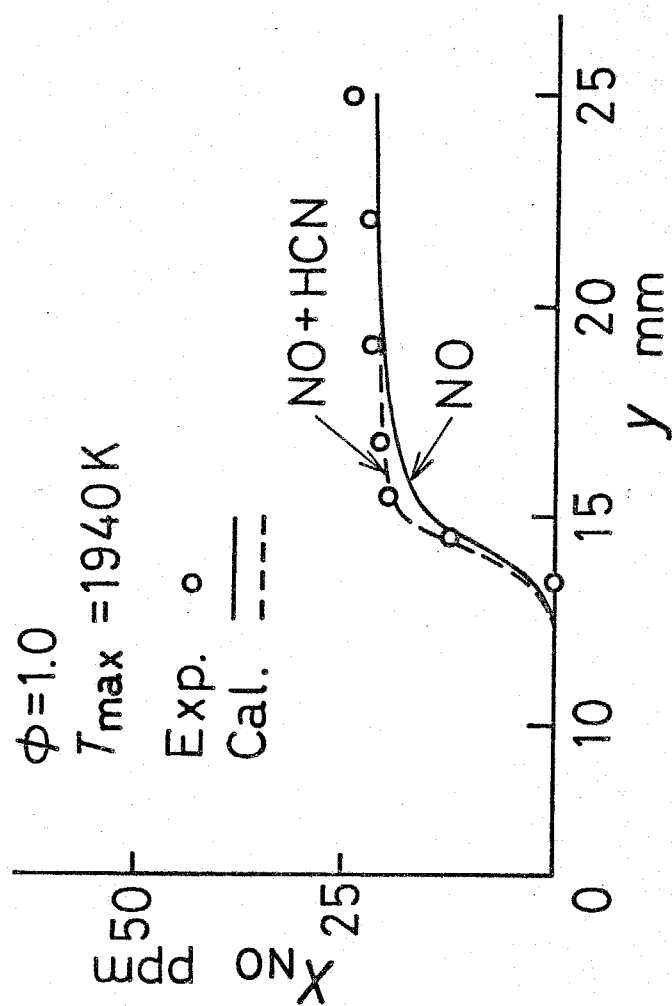


图 3.4-5

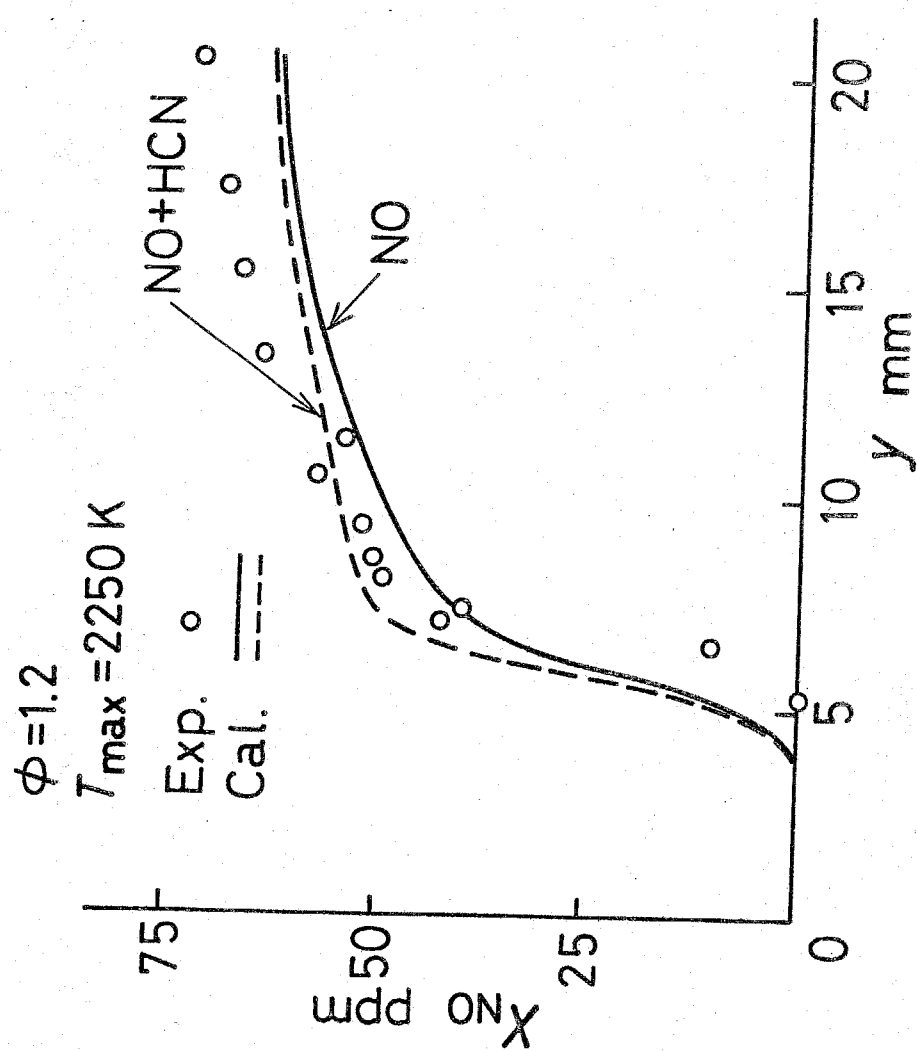


图 3.4-6

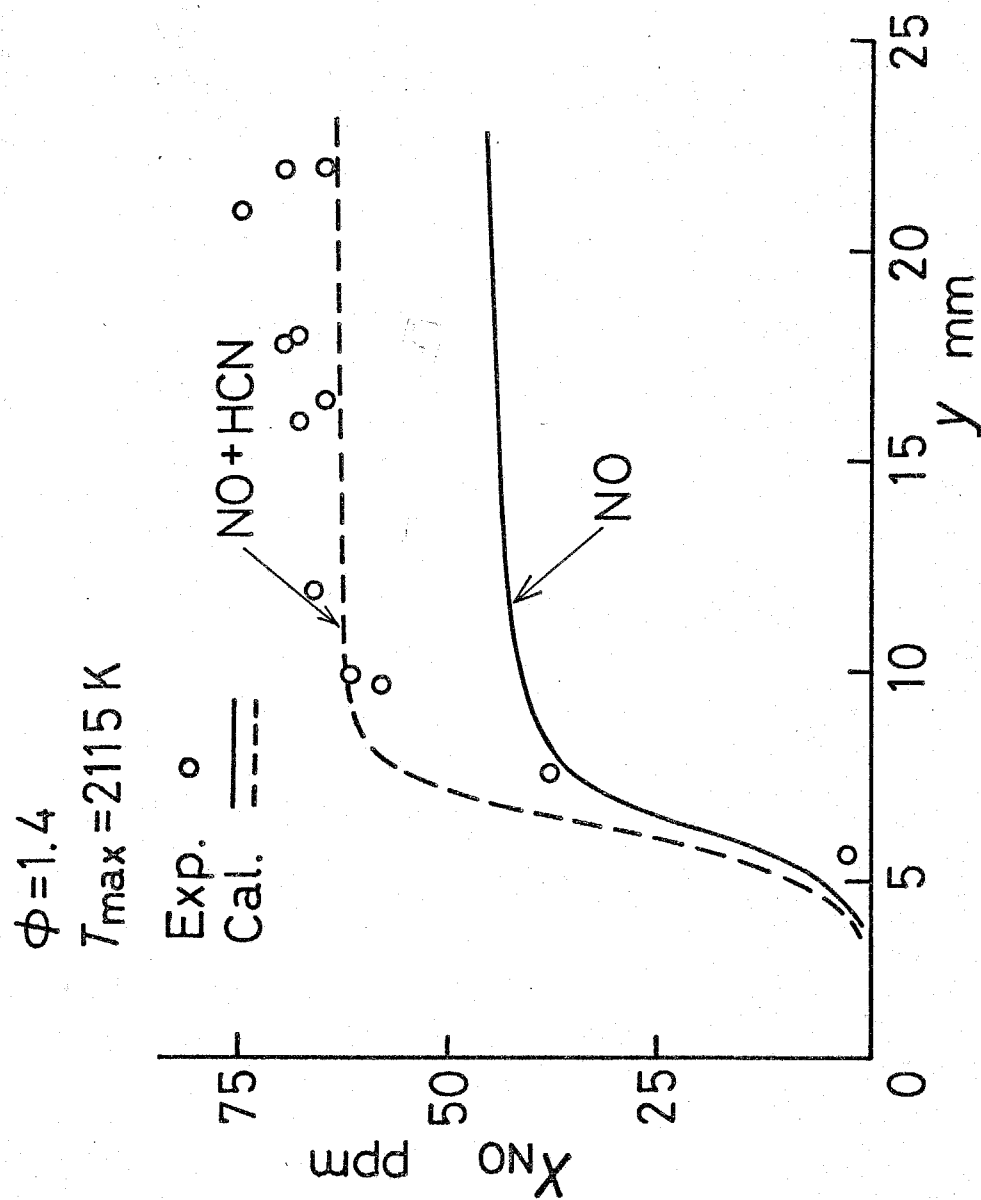


图3.4-7

図3・4-5 は火炎B-4 ($\phi = 1.0$, $T_{\max} = 1940 \text{ K}$) のNO濃度分布を示しており、火炎温度最高点付近でNOが急激に生成されていることがわかる。この場合の intercept NO濃度は 20.5 ppm である。また数値計算によるHCN最高濃度は約 3 ppm であり、NO濃度の実測値と計算値の比較から、NO濃度の実測値はNOとHCN濃度の和にほぼ一致していることがわかる。

図3・4-6 は火炎B-8 ($\phi = 1.2$, $T_{\max} = 2115 \text{ K}$) のNO濃度分布を示している。この場合、数値計算によるHCN最高濃度は約 22 ppm であり、NO濃度の計算値の約50%に達している。またこの図からNO濃度の実測値はNOとHCN濃度の計算値の和とよく一致していることがわかる。このことは本研究では減圧火炎を用いているため、 O 、 OH などの濃度が比較的高く、そのような状況下ではサンプリングプローブ内でHCNがNOに酸化されるためであると考えられる。この場合についてシアニ

イオン電極法によるHCNの濃度測定を行った結果、HCNの最高濃度は約8 ppmであり、NOの生成に伴いHCN濃度の測定値は零となることが明らかになった。

3・5 考察

3・5・1 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎における NO 生成

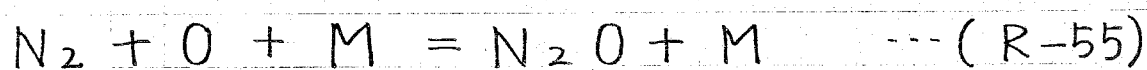
$\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 予混合火炎における NO 生成に関する実験結果と数値計算結果の比較から、 $\text{CO}-\text{H}_2$ 酸化反応機構と拡大 Zeldovich 機構に基づく数値計算により予測されるよりも、かなり多量の NO が生成されることが明らかとなった。本数値計算においては CO , H_2 の詳細な酸化反応機構を考慮に入れており、火炎反応帯内における活性基などの超過平衡濃度も考慮に入れられている。したがって実測された高い NO 生成速度と低い温度依存性は非炭化水素燃料である $\text{CO}-\text{H}_2$ 予混合火炎反応帯内において拡大 Zeldovich 機構以外の機構により NO が生成されていることを示唆している。

Zeldovich 機構以外の NO 生成機構として低温の乱流火炎において N_2O を経由する反応が重要であるとの指摘が Malte によってなされている。

(3-11)

この N_2O を経由する反応の寄与を調べるために、表 3・3-1 に示した CO , H_2 の酸化反応と拡大 Zeldovich 機構に関与する反応 (反応 17 から 41) のほかに表 3・5-1 に示した N_2O の関与する反応を含んだ数値計算を行った。一例として火炎 A-4 ($\phi = 1.0$, $T_{max} = 1910K$) の場合についての数値計算結果が図 3・5-1 に一点鎖線で示されている。この図から、 N_2O を経由する反応の寄与は全 NO 生成量の約一割であることがわかる。

N_2O を経由する反応で最も重要な反応は



であるが、この反応の速度定数は不活性気体または N_2O を第三体とした場合については比較的よく研究されているが、他の多原子分子を第三体とした場合についてはあまり研究されていない。特に第三体が多原子分子である場合の速度定数は現段階では確立されておらず、 CO_2 が第三体の場合、速度定数がアルゴンで第三体とした場合の約 3 倍になるとの

表 3.5-1 N_2O の関与する反応

$$k_f = A T^n \exp(-E/T) \quad (\text{単位: cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

番号	反 応	k_f		
		A	n	E
52	$N_2O + H = N_2 + OH$	7.60×10^{13}	0	7600
53	$N_2O + O = N_2 + O_2$	5.17×10^{13}	0	13250
54	$N_2O + O = NO + NO$	5.17×10^{13}	0	13250
55	$N_2O + M = N_2 + O + M$	1.00×10^{15}	0	30700

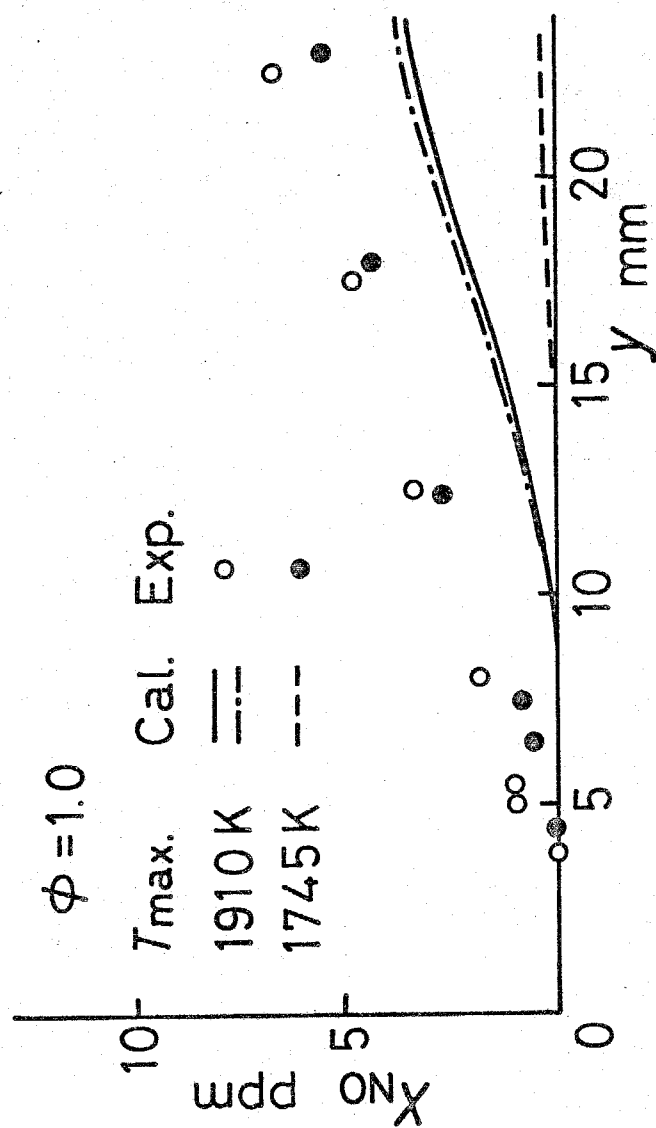


图 3.5-1

(3-12) 報告もある。さらに Malte⁽³⁻¹³⁾らは反応(R-55)の逆
 反応が電子励起された N_2O^* を経由して進行すると
 考え、その速度定数として

$$k = 1.62 \times 10^{11} \exp(-3180/RT) \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

---(3.5-1)

を与えている。この速度定数は 1500 K において、
 表 3.5-1 に示した反応(R-55)の逆反応速度定数
 の約 7 倍の値である。このように火炎中におけるよ
 うに多原子分子を第三体とした場合にはアルゴンを
 第三体とした場合よりも速度定数が大きくなる可能
 性があり、さらに反応(R-55)が電子励起された N_2
 O^* を経由する場合にもその速度定数が大きくなる可
 能性がある。火炎 A-4 ($\phi = 1.0$, $T_{\text{max}} = 1910$
 K) の場合、第三体の効果などによりこの反応の速度
 定数がアルゴンに対する値の約 10 倍となれば実測
 NO 濃度を説明することができるが、広い温度範囲、
 当量比範囲にわたって、完全に実測値を説明するに
 は至っていない。これは主として N_2O の関与する

反応, 特に反応 (R-55) の速度定数の値が確定されていないことにより, 今後 N_2O の関与する反応の速度定数を決定することが必要である。

3・5・2 $CH_4-O_2-N_2$ 予混合火炎における NO 生成

$CH_4-O_2-N_2$ 予混合火炎反応帯近傍において NO が急激に生成されることが明らかにされ, 代表的な NO 濃度測定結果の例が図 3・4-4~7 に示されている。これらの測定結果を含め, intercept NO 濃度の温度, 当量比に対する依存性を図 3・5-2 に示す。この図で縦軸は intercept NO 濃度を示し, 横軸は温度の逆数を示している。また当量比 ϕ がパラメータとして示されている。なお intercept NO 濃度の実測値は, 初期の急激な NO 濃度の勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義されたものである。この図から当量比 ϕ が 0.8 と 1.0 の場合には, intercept NO 濃

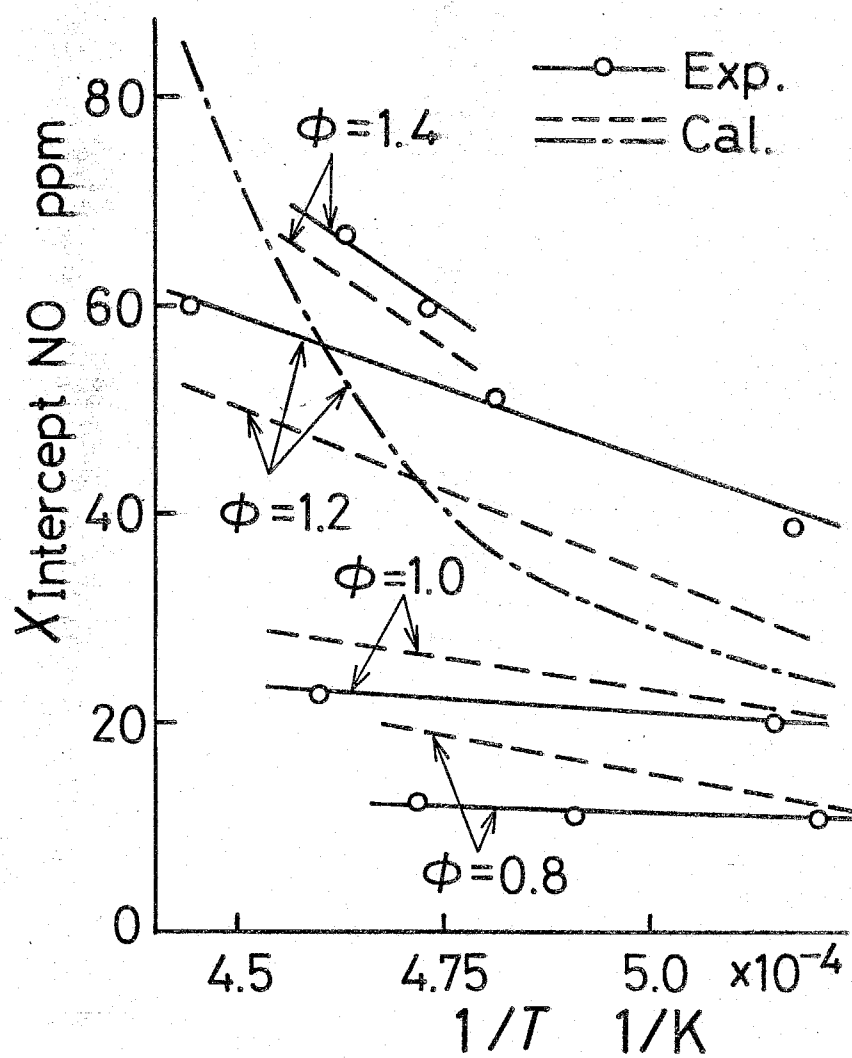


图 3.5-2

度の実測値はほとんど温度依存性を示さないが、 $\phi = 1.2, 1.4$ と当量比が高くなるにつれて、intercept NO 濃度の実測値は強い温度依存性を示すようになることがわかる。また図中にはNOとHCN濃度の計算値の和が示されている。 $\phi = 0.8$ の場合、数値計算によるHCN最高濃度は1 ppm、 $\phi = 1.0$ の場合には3 ppm、 $\phi = 1.2$ の場合には10 ppmであり、NOとHCN濃度の計算値の和とNOのみの計算値に大きな差はないが、 $\phi = 1.4$ の場合には、HCN最高濃度の計算値は22 ppmであり、NO濃度の計算値の約50%に達している。しかしサンプリングプローブ内でHCNからNOへの酸化反応が考えられるため、NO濃度の実測値とNOとHCN濃度の計算値の和を比較することが妥当であり、両者は比較的よく一致している。これらNO濃度の実測値とNOとHCN濃度の計算値の和の比較から、intercept NO濃度は本数値計算で考慮に入れた表3-3-1に示した素反応群により、その濃度の

絶対値が当量比 $\phi = 0.8$ の高温域をのぞき $\pm 25\%$ の精度で予測しうる。また実測 intercept NO 濃度の温度依存性と数値計算結果の温度依存性はほぼ等しいが、 $\phi = 0.8$, 1.0 の場合には、実測 intercept NO 濃度に対して計算結果の方がわずかに高い温度依存性を示していることがわかる。

本数値計算においては prompt NO の主たる生成反応として



(3-14)

なる反応を考えているが、Blauwens らは prompt NO 生成機構として



のいずれかの反応またはその両者によるものとの提唱を行っているが、火炎内での CH 基の濃度は低く、その生成消滅反応には未知の点が多く残されている。そこで CH 基と N_2 分子との反応の prompt NO 生成に対する寄与について検討を行う。この検討に先立

ち、Peeters らの質量分析計を用いた CH 基濃度
分布測定結果⁽³⁻⁹⁾と本数値計算結果の比較を行った。そ
の結果図 3・5-3 に示すように、表 3・3-1 に示
した素反応速度群に表 3・5-2 に示す速度定数の
追加ないしは補正をほどこすことによって Peeters
らの CH 基の最高濃度の測定結果が 1 割以内の精度
で予測できることが明らかとなった。これらの速度
定数を用いた数値計算結果の代表例として $\phi = 1.2$
の場合が図 3・5-2 に一点鎖線で示されている。
この図から CH_2 のみを考慮に入れた場合に比べて
 CH_2 , CH の両者を考慮に入れた場合は、inter-
cept NO 濃度は強い温度依存性を示し、実測値の
温度依存性を説明できないことがわかる。 CH と N_2
の反応の活性化エネルギーは約 11 kcal/mol であり
intercept NO 濃度の示す強い温度依存性は、 CH
と N_2 との反応の活性化エネルギーによるものでほ
なく、 CH の生成反応と消滅反応の競合により決定
される CH 濃度が強い温度依存性を示すためである

表3・5-2 CH基の関与する反応

$$k_f = A T^n \exp(-E/T) \quad (\text{単位: cm, K, mol, s})$$

番号	反 応	k_f		
		A	n	E
2'	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{13}	0	3000
6'	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.90×10^{14}	0	1000
42'	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	1.00×10^{11}	0.7	1510
43'	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{10}	0.7	1000
56	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	7.00×10^{10}	0	2520
57	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CH} + \text{OH}$	1.90×10^{11}	0.68	12940
58	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{12}	0	2520
59	$\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	2.70×10^{11}	0.67	12940
60	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}$	7.00×10^{13}	0	2520
61	$\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$	4.00×10^{11}	0	5540
62	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$	1.10×10^{11}	0.67	12940
63	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CHO} + \text{O}$	5.00×10^{10}	0.5	3020
64	$\text{CH} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}$	5.00×10^{11}	0.5	5040
65	$\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	5.00×10^{11}	0	2520

— measured (Peeters et.al.)
---- calculated (This study)

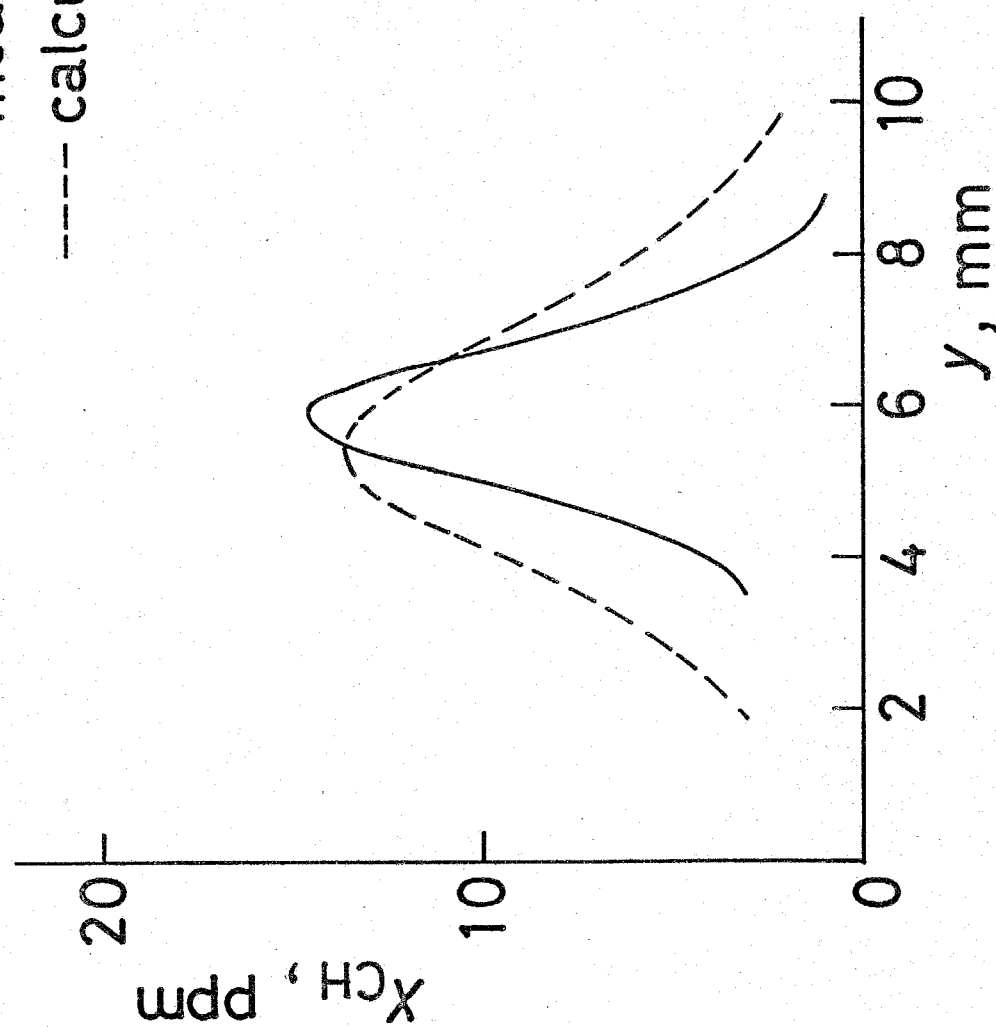


图 3·5-3

と思われる。このように prompt NO 生成機構に C
H の関与する反応を含めることにより必ずしも広い
温度範囲、当量比範囲にわたる intercept NO 濃
度の温度依存性は説明できないことが明らかとなっ
た。

以上の $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ 予混合火炎の火炎反応帯
内において急激に生成される NO に関する理論的お
よび実験的研究から、この NO 生成量は当量比には
大きく依存するが、火炎最高温度への依存性は比較
的小さく、またこの intercept NO 濃度は CH_2
 $+ \text{N}_2 \rightarrow \text{CHN} + \text{HN}$ なる反応が prompt NO の
主たる生成機構であるとする本数値計算結果により
当量比 $\phi = 0.8$ の高温域をのぞき $\pm 25\%$ の精度
で予測できることが明らかとなった。

3・6 本章の結論

広い温度範囲，当量比範囲にわたるメタン火炎，
一酸化炭素－水素火炎に関する NO 濃度測定結果と
詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果との比
較から次のような結論が得られた。

(1) Peeters らの質量分析計を用いた安定成分およ
び活性基濃度分布測定結果と本数値計算結果との
比較から，メタン酸化反応に関与する素反応群お
よびその速度定数を明らかにした。

(2) 非炭化水素燃料である CO-H₂ 予混合火炎反応
帯内における NO 生成速度は当量比，火炎最高温
度によらずほぼ一定であり，メタン火炎において
みられるような急激な NO 生成は観察されない。

またこの実測された NO 生成速度は拡大 Zeldovich
機構により予測されるものよりも小さな温度依存
性，当量比依存性を示すことが明らかとなった。

(3) 炭化水素燃料であるメタンの燃焼に伴って火炎
反応帯内で急激な NO 生成が観察される。この

NO生成量は当量比には大きく依存するが、火炎最高温度への依存性は比較的小さい。さらにこのメタン火炎反応帯内で生成されるNOの実測濃度分布は表3・3-1に示された素反応群を用いた濃度分布の数値計算結果と非常によい一致を示すことが明らかとなった。

(4)メタン火炎反応帯内におけるNO濃度分布の初期の急激な勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義された intercept NO 濃度は $\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$ が prompt NO の主たる生成機構であるとする本数値計算により当量比 $\phi = 0.8$ の高温域をのぞき $\pm 25\%$ の精度で予測できることが明らかとなった。

第4章

水蒸気添加による予混合
火炎の Thermal-NO 生成
の抑制

4・1 ま え が き

近年、エマルジョン燃料の使用または燃焼装置に直接水または水蒸気を添加することにより燃焼装置からの NO_x 、すすなどの生成を抑制しようとする試みがなされている。燃焼装置への水添加に関して、2つの重要な影響があると考えられる。その一つは温度低下、micro-explosionなどの物理的影響であり、他のものは化学的影響である。物理的な影響についてはmicro-explosion⁽⁴⁻¹⁾、温度低下とそれにともなうZeldovich機構による NO 生成の抑制⁽⁴⁻²⁾などかなりよく研究されている。しかし、水または水蒸気添加の化学的影響に関しては、水添加によるpre-ignition⁽⁴⁻³⁾、detonationの抑制、燃焼速度⁽⁴⁻⁴⁾、すす生成に対する水蒸気添加効果など定性的な研究が行なわれているにすぎず、 NO 生成に対する化学動力学的影響についてはほとんど研究はなされていない。

この研究は水蒸気添加の化学動力学的影響の解明

を目的としている。この目的を達成するために種々の濃度の水蒸気を添加した層流一次元メタン-空気予混合火炎中のNO濃度分布の測定を行った。幾何学的単純さ、理論と実験の比較の容易さ、メタン酸化反応機構が比較的よく明らかにされているなどの観点から本研究においてはメタン-空気混合気の層流予混合一次元火炎が採用されている。NO濃度分布測定に際し、火炎最高温度を一定に保った実験的研究から、最高温度一定の条件におけるNO生成に対する水蒸気添加効果を明らかにする。さらに火炎最高温度を変化させ、種々の濃度の水蒸気を添加した実験的研究から、NO生成に対する火炎最高温度と水蒸気添加の両者の影響を明らかにする。

また実験条件に対応する数値計算を行いNO濃度分布を求め、実験結果と数値計算結果の比較を行う。さらにメタン-空気の層流予混合断熱一次元火炎中における温度分布、活性基濃度分布、NO濃度分布を数値計算により求め、断熱火炎における活性基、

NO 濃度分布に対する水蒸気添加効果を明らかにする。

4・2 実験装置および測定方法

実験装置の概略図を図4・2-1に示す。浮子面積式流量計により流量を測定されたメタンと空気は、電気的に加熱されたのちバーナーに導入される。水蒸気は恒温槽内に置かれたガラス容器中の水を蒸発させることにより発生させ、その後電気加熱された配管を通してバーナーに導入される。この際、少量の N_2 が水の蒸発を促進するために水中に噴出されている。 N_2 の流量は標準状態で $0.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ 以下であり、メタン空気混合気の流量の 0.2% 以下に保たれている。メタン、空気、水蒸気はバーナー下方のペブル層で均一に混合され、スクリーンメッシュにより整流されている。一次元予混合火炎は外径 2 mm の多くのステンレス鋼製の管からなる Méker タイプバーナー上に保持されている。また本実験では、燃焼室はアルミナセメント製の円筒により外界から遮蔽されており、燃焼室内圧力は大気圧に保たれている。

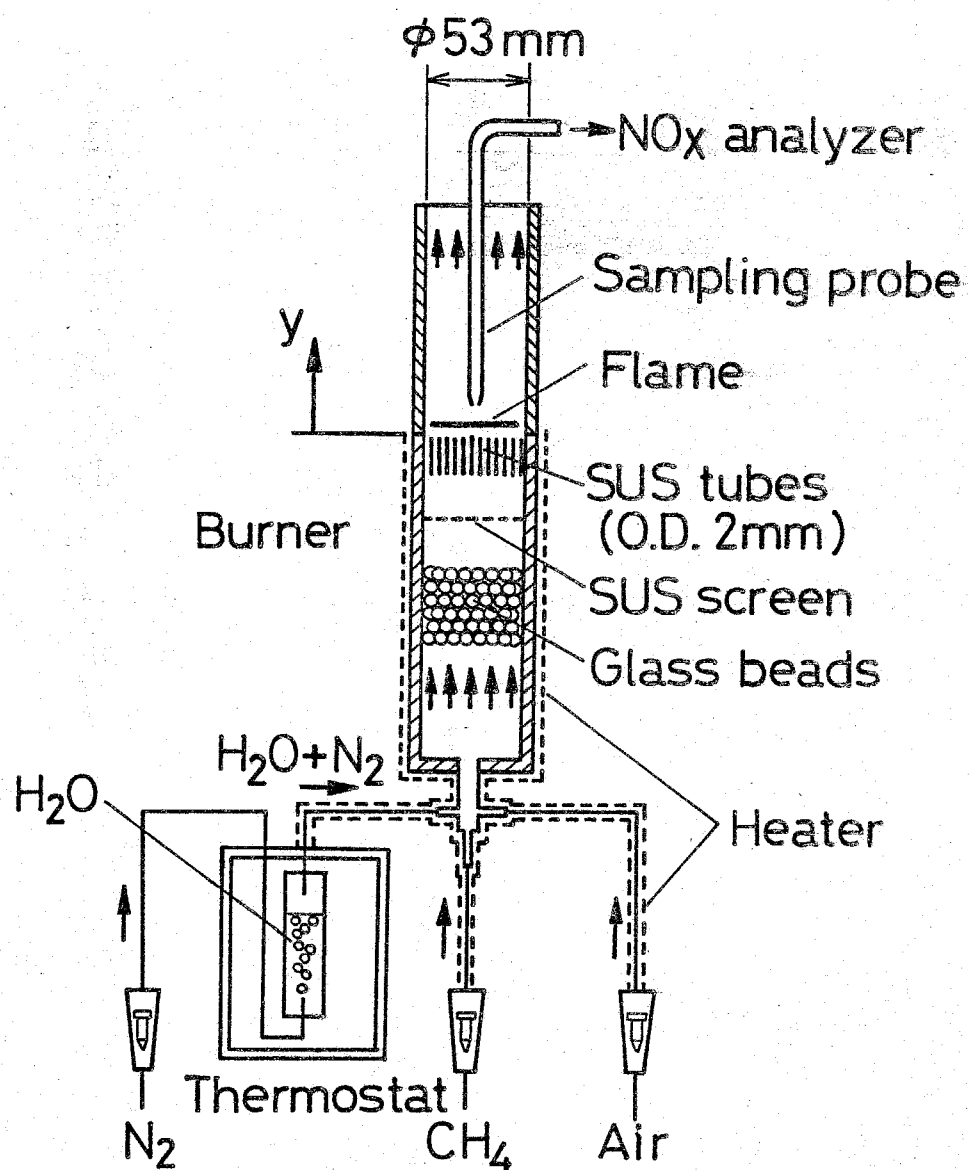


図 4・2 - 1

気体温度は直径50 μm の Pt-Pt 13% Rh 熱電対を用いて測定した。触媒表面反応にもとづく測定誤差を防ぐために熱電対表面はケイ素酸化物で被覆されており、また第2章第2節に示した方法により輻射熱損失に対して補正を施した。

試料気体は石英製のプローブを用いて火炎から採取した。プローブは試料ガスを冷却するためとサンプリングプローブ内での水蒸気の凝縮を防ぐために80℃の温水で冷却されている。サンプリング孔は先細末広ノズルの形状をしており、その孔の直径は0.2 mm である。採取された試料ガスは水蒸気を凝縮させるための ice bath を通り化学発光式窒素酸化物分析計に導入され、dry base で NO 濃度の測定が行なわれている。未燃混合気添加到された水蒸気濃度は保温ガスサンプラーを有するガスクロマトグラフィーにより測定した。この場合キャリアガスとして He ガスを用いており、充填剤として Porapak Q を用いている。未燃混合気に対する水蒸

気添加量の校正実験の際には、メタン-空気混合気のかわりに既知流量の予熱空気を水蒸気とともにバーナーに導入した。電気加熱されたテフロン管を通して採取された試料気体はガスクロマトグラフィーの保温ガスサンプラーに導入され、水蒸気のモル分率を測定することにより添加された水蒸気濃度を決定した。また恒温槽温度と N_2 の流量を一定に保てば添加される水蒸気濃度は一定に保たれることが確認されている。

4.3 測定結果

水蒸気添加のNO生成抑制に対する化学動力学的影響を明らかにするためには、最も支配的な物理的因子である温度低下の影響を取り除く必要がある。

このような観点から火炎最高温度を一定に保ったメタン空気予混合火炎にさまざまな濃度の水蒸気を添加し、火炎内のNO濃度分布の測定を行った。火炎最高温度の制御は予混合気の予熱温度の制御と、火炎からMekerタイプバーナーへの損失熱量を制御することにより行った。

図4.3-1に当量比 $\phi = 1.4$ 、火炎最高温度 $T_{\max} = 1820\text{ K}$ の火炎にさまざまな濃度の水蒸気を添加した場合の温度とNO濃度の測定結果を示す。図4.3-1(a)は温度分布を示しており、この図で横軸はバーナー面からの距離を、縦軸は温度をあらわしている。この図から、温度は $y = 1.5\text{ mm}$ において最高温度に達し、その後ゆるやかに減少していることがわかる。またこの図から水蒸気添加による温度分

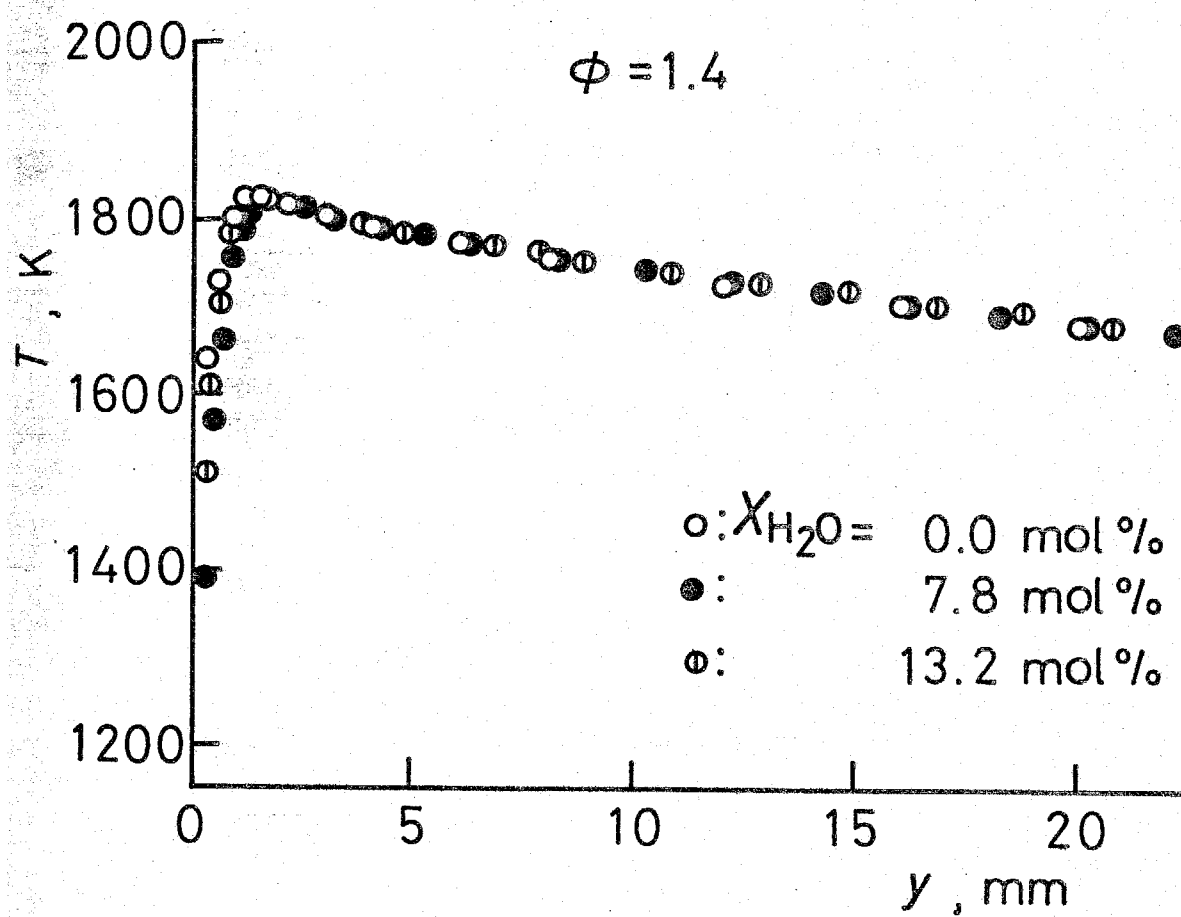


图 4·3-1 (a)

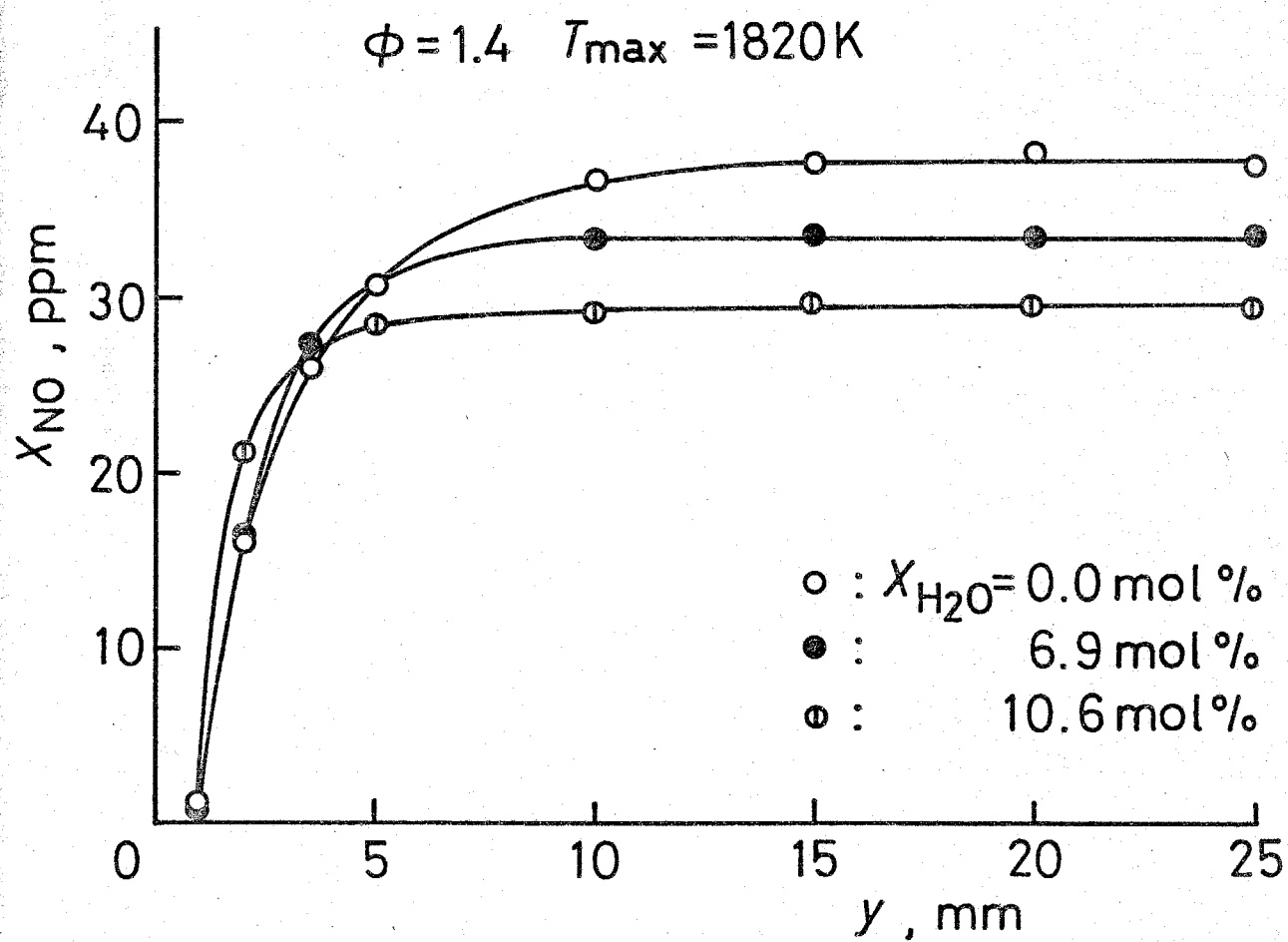


图 4·3-1 (b)

布の変化は非常に小さなものであることがわかる。

図4・3-1(b)はNO濃度分布を示している。この図で縦軸はdry-baseで表示されたNO濃度分布を示している。この図から火炎反応帯後流にNO濃度がほぼ平坦となる部分が存在することがわかる。水蒸気を添加しない場合のこの領域におけるNO濃度は38 ppmであるが、10.6 mol%の水蒸気を添加することにより、その濃度は30 ppmに減少している。このことから火炎最高温度が一定の条件のもとにおいても水蒸気添加によりNO生成量が減少することがわかる。

図4・3-2に当量比 $\phi = 1.3$, $T_{max} = 1820\text{K}$ の火炎に種々の濃度の水蒸気を添加した場合の温度とNO濃度の測定結果を示す。図4・3-2(a)は温度分布を示しており、 $\phi = 1.4$ の場合と同様に水蒸気添加による温度分布の変化は非常に小さなものであることがわかる。図4・3-2(b)には測定されたNO濃度分布がdry baseで示されている。この図か

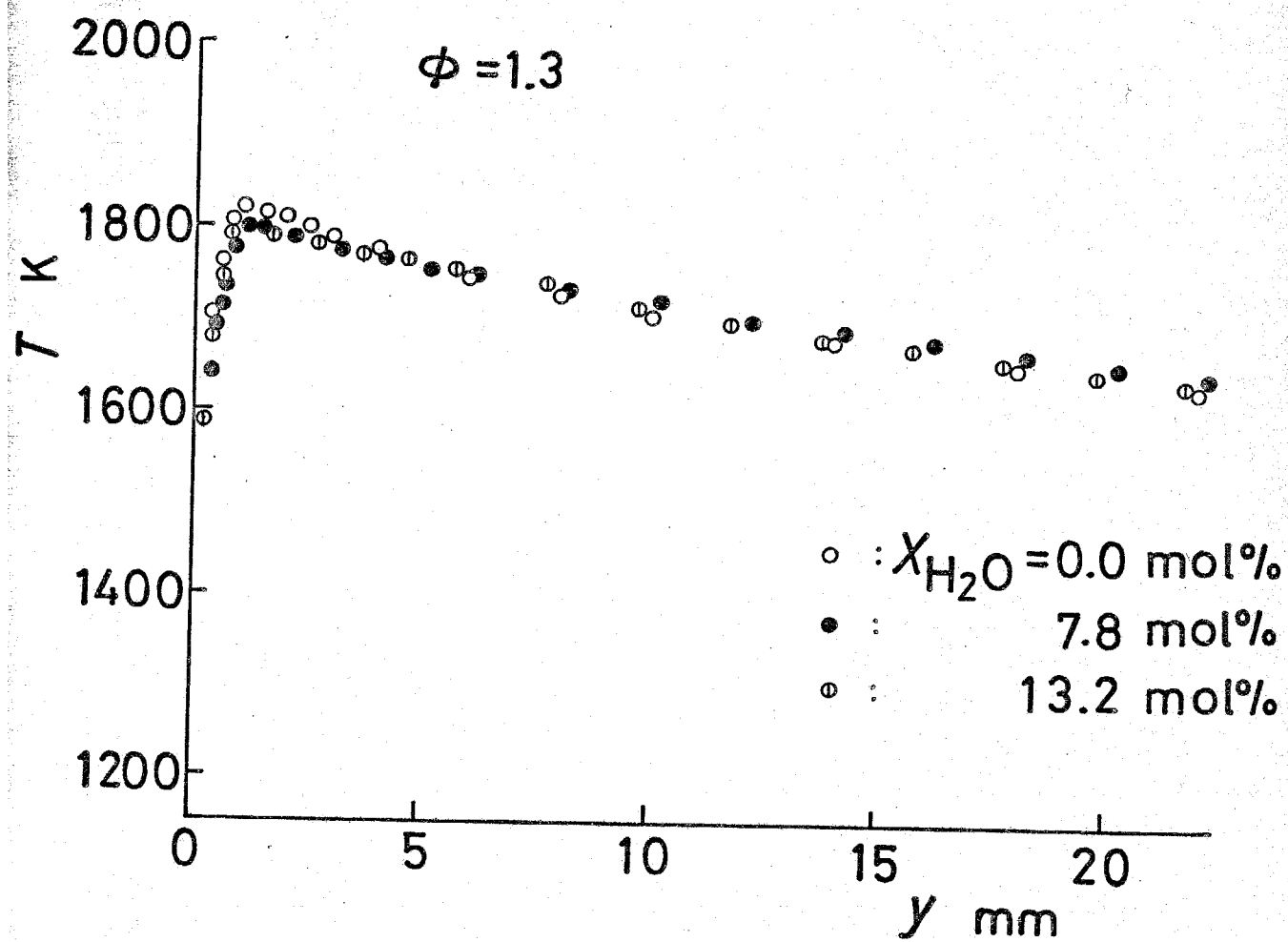


図 4.3-2 (a)

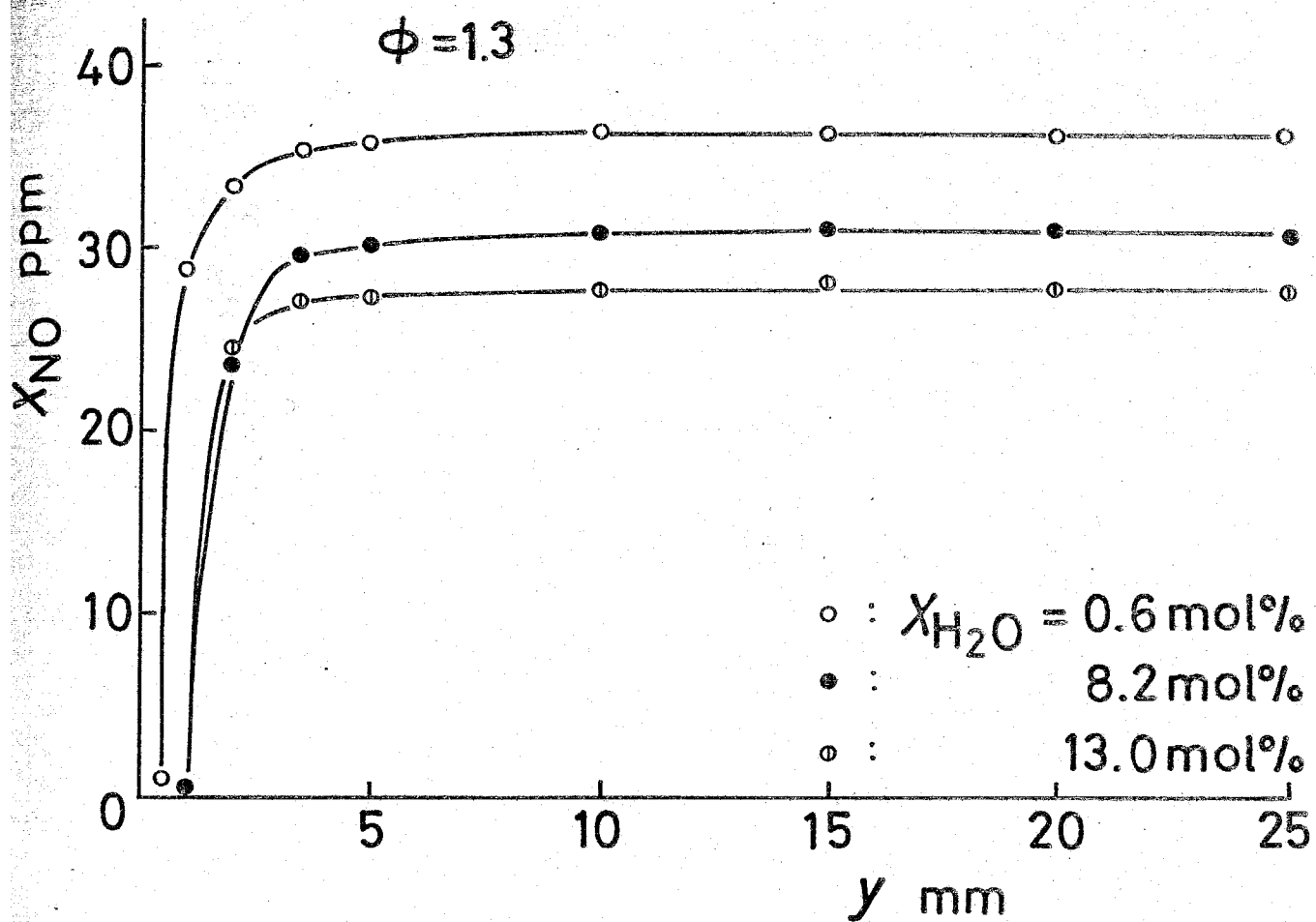


図 4・3-2 (b)

ら $\phi = 1.4$ の場合と同様に火炎反応帯後流にNO濃度分布がほぼ平坦となる部分が存在していることがわかる。水蒸気を添加しない場合のこの領域におけるNO濃度は36.5 ppmであるが、13 mol %の水蒸気を添加することによりその濃度は27.8 ppmに減少している。このことから $\phi = 1.3$ の場合にも $\phi = 1.4$ の場合と同様に火炎最高温度一定の条件のもとでも水蒸気添加によりNO生成量が減少することがわかる。

図4・3-3にNO濃度分布が平坦となった $y = 20$ mmにおけるNO濃度を水蒸気添加量に対して示してある。この図において $\phi = 1.3, 1.4$ に対して火炎最高温度は1820 Kに保たれており、 $\phi = 1.2$ に対して火炎最高温度は1790 Kに保たれている。この図から火炎最高温度を一定に保っても水蒸気添加によりNO濃度が減少することのほかに、当量比が増加するにつれて水蒸気添加によるNO生成の減少量が大きくなることがわかる。さらに、 $\phi = 1.3$,

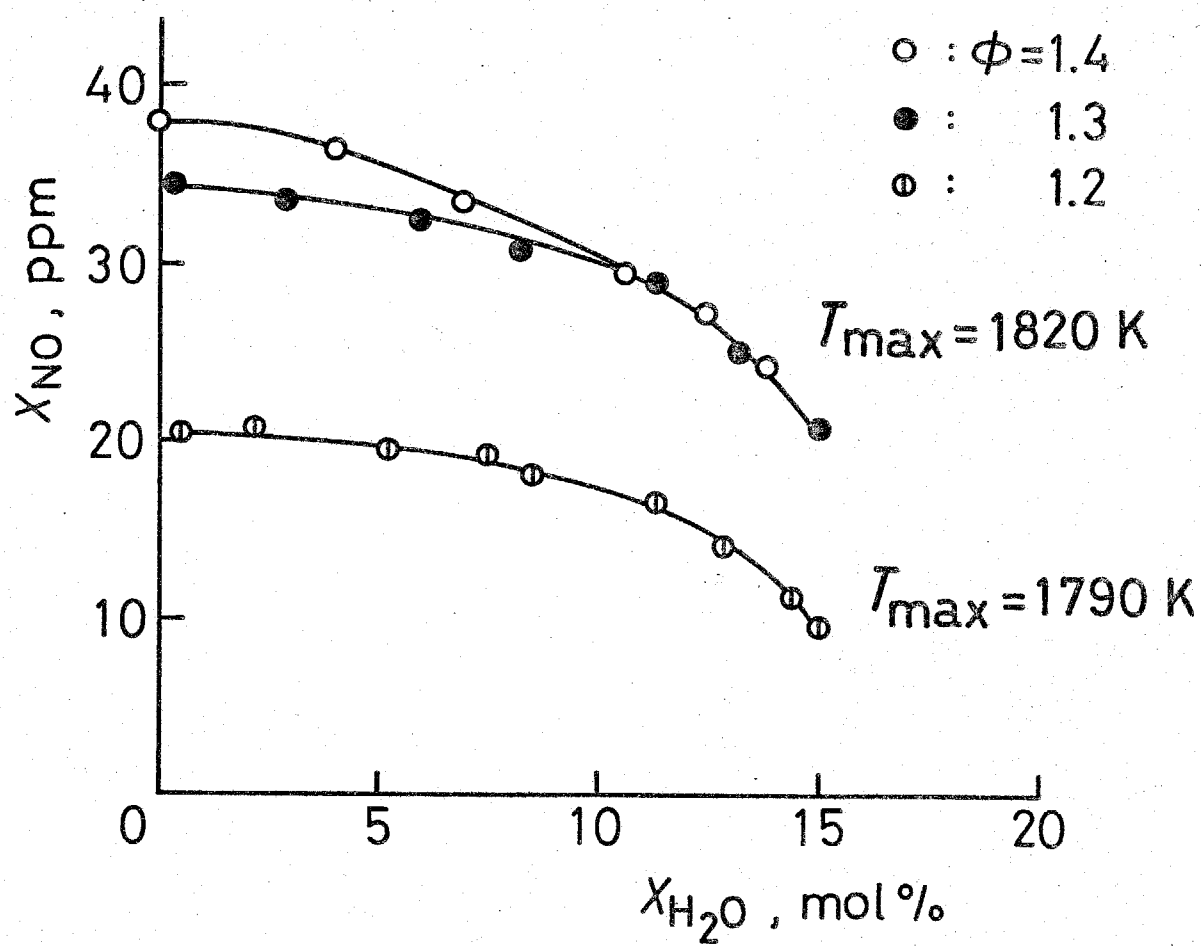


図 4.3-3

1.2 の場合、水蒸気添加量が 10 mol % 以下では水蒸気添加による NO 生成量の減少は顕著ではないが、水蒸気添加量 10 % 以上では水蒸気添加による NO 減少量の増加が顕著となることがわかる。

以上説明した実験結果は火炎最高温度一定の条件のもとで得られたものであるが、次にメタン-空気混合気の流量を制御することにより火炎最高温度を変化させた場合の実験結果について説明を行う。

図 4.3-4 は水蒸気を添加しない場合の、バーナー面からの距離 $y = 20 \text{ mm}$ における NO 濃度を火炎最高温度に対して示したものであり、当量比 $\phi = 1.4, 1.3, 1.2$ における NO 濃度が dry base で表示されている。この図から、 $\phi = 1.4$ と 1.3 の場合、NO 濃度の火炎最高温度に対する依存性はほぼ等しく、火炎最高温度の低下とともに NO 濃度は急激に減少することがわかる。 $\phi = 1.2$ の場合には、 $\phi = 1.4, 1.3$ の場合と比べて NO 濃度の火炎最高温度に対する依存性は小さい。図 4.3-5 には $\phi = 1.4$ の場合

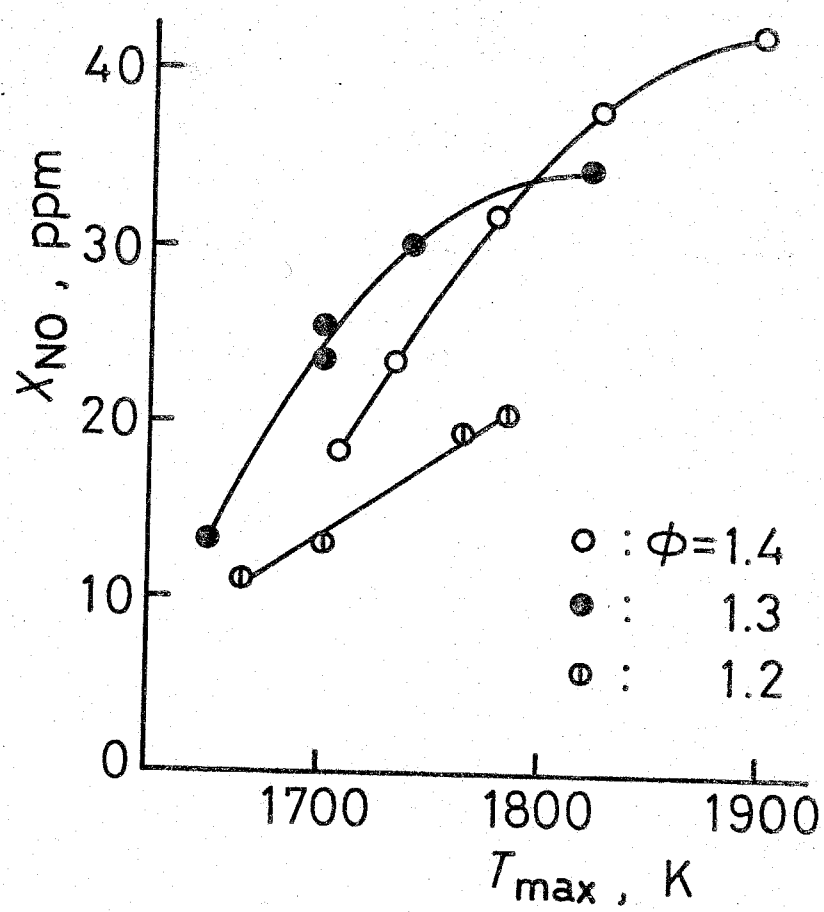


图 4.3-4

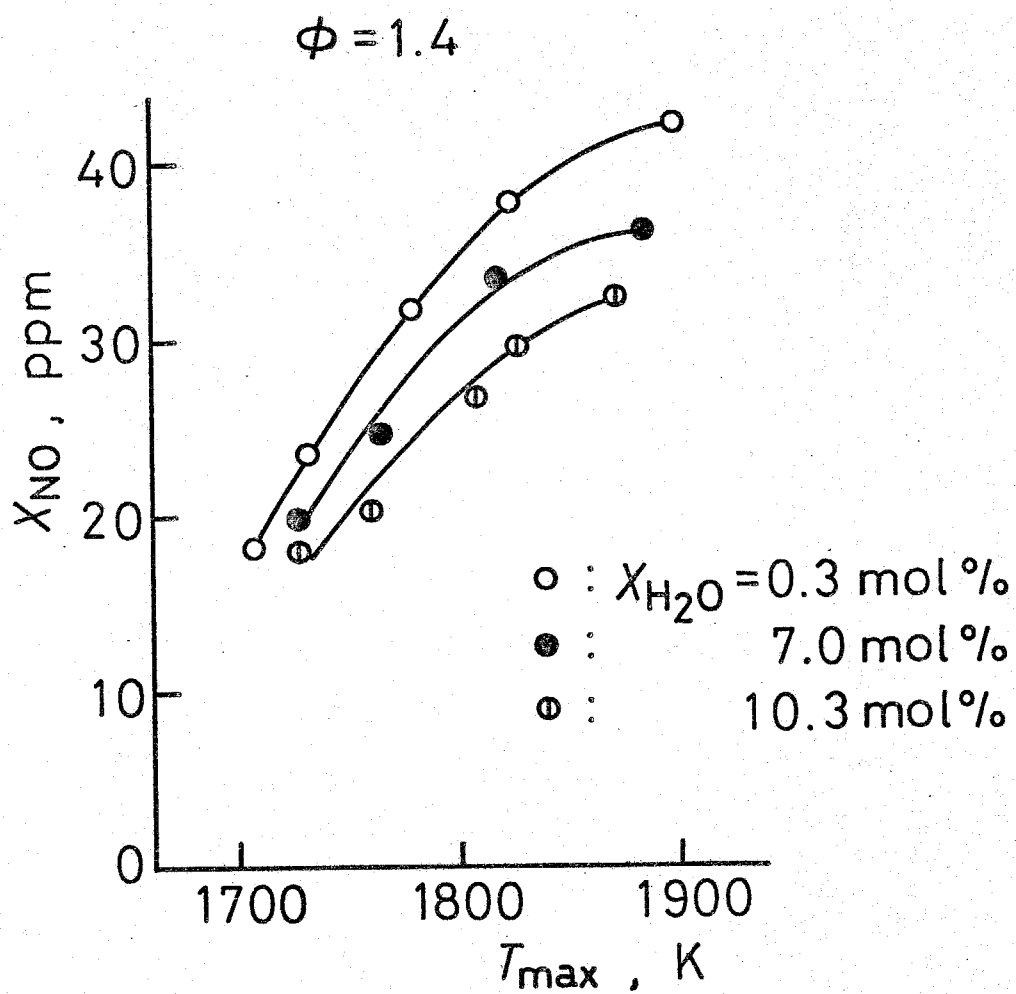


图 4.3-5

の $\phi = 2.0$ mm における NO 濃度の火炎最高温度に対する依存性が、水蒸気添加量をパラメータとして示してある。この図から、火炎最高温度が 1900 K から 1700 K まで減少すると NO 濃度も減少していることがわかる。また NO 濃度の火炎最高温度に対する依存性は水蒸気添加量にかかわらずほぼ同一であることがわかる。

図 4・3-3, 図 4・3-5 に示した実験結果から、水蒸気添加による火炎最高温度の減少にともなう NO 濃度の減少に加えて、化学動力学的効果により NO 生成が抑制されることが明らかとなった。本研究で対象としている火炎は当量比が高く ($\phi = 1.2 \sim 1.4$), 火炎最高温度も低い ($T_{\max} = 1700 \text{ K} \sim 1900 \text{ K}$), 生成される NO の大部分は炭化水素分解生成物と窒素分子との反応により生ずる prompt NO であると考えられる。したがって火炎最高温度一定の条件のもとでの水蒸気添加による NO 生成抑制には prompt NO 生成機構が重要な役割を果たしている

ものと思われる。以上述べた機構の証明は炭化水素分解生成物の濃度測定により行うこともできるが、第3章において示したように、理論計算により実験結果を十分な精度で予測することができ、実験結果を解析する上で有用な情報を得ることができると思われる。これらの観点から次節以後に理論計算法、計算結果と実験結果の比較を示し、さらに水蒸気を添加した断熱火炎に対する温度分布、活性基濃度分布、NO濃度分布などを理論計算により求め、断熱火炎中の活性基濃度、NO濃度などに対する水蒸気添加効果を明らかにする。

4・4 理論計算

第3章に示した理論計算においては、エネルギー保存式は解かずに、温度分布として実測値を用いたが、本章においては質量保存式、化学種保存式に加えてエネルギー保存式を連立して解き、解を求める。

層流予混合火炎に対する基礎方程式を導くにあたって次の仮定をおく。

(1) 流れは一次元、低マッハ数であり、その圧力は一定である。

(2) Soret効果、Dufour効果は無視する。

(3) 混合気は理想気体の状態方程式に従う。

(4) エネルギー保存式中の散逸項、ふく射伝熱項は他の項に比べて無視する。また、拡散によるエンタルピー輸送項は熱伝導によるエンタルピー輸送項に比べて無視する。

これらの仮定に基づき、基礎方程式は次のように表わされる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad \dots (4.4-1)$$

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial y} \quad \dots (4.4-2)$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \rho \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) + \dot{m}_i''' M_i \quad \dots (4.4-3)$$

ここで $n_i \equiv Y_i / M_i$ なる変数を導入し, さらに次式で定義される流れ関数 ψ を導入する。

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)_t = \rho, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_y = -\rho v \quad \dots (4.4-4)$$

さらに ψ を次のように無次元化する。

$$\omega = (\psi - \psi_H) / (\psi_C - \psi_H) \quad \dots (4.4-5)$$

ここで添字 H および C はそれぞれ高温境界および低温境界をあらわしている。以上の座標変化に加えて次の2つの仮定を設ける。

(5) 温度, 組成の変化によらず定圧比熱は一定である。

(6) 平均分子量の勾配に基づく拡散は無視しうる。

これらの仮定のもとで, エネルギー保存式, 化学種保存式は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} + \frac{\dot{m}_c'' - \dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} \omega \right) \frac{\partial T}{\partial \omega} \\ &= \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{1}{(\psi_c - \psi_H)^2} \frac{\lambda f \partial T}{C_p \partial \omega} \right\} - \sum_i h_{i0} \frac{\dot{m}_i''}{f C_p} M_i \end{aligned} \quad (4.4-6)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial n_i}{\partial t} + \left(\frac{\dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} + \frac{\dot{m}_c'' - \dot{m}_H''}{\psi_c - \psi_H} \omega \right) \frac{\partial n_i}{\partial \omega} \\ &= \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{D_i f^2}{(\psi_c - \psi_H)^2} \frac{\partial n_i}{\partial \omega} \right\} + \frac{\dot{m}_i''}{f} \end{aligned} \quad (4.4-7)$$

ここで $\dot{m}_H''$ と $\dot{m}_c''$ はそれぞれ高温境界および低温境界における質量流束をあらわす。

(4-5)
(4.4-6) 式中の熱伝導率は佐野によって提唱された方法により計算し、定圧比熱は JANAF 熱化学表の値を用いた。(4-6)
(4.4-7) 式中の拡散係数の値は Marrero と Mason によって提案された式を用いて計算し、Marrero と Mason によって取り上げられていない化学種の拡散係数としては、類似な化学種の拡散係数に等しいと仮定した。係数 $f^2 D_i$ は最大

で温度の $1/4$ 乗で変化するにすぎないことから、高温境界と低温境界の値から次式により求められた平

均値を用いて計算を行った。

$$(\rho^2 D_i)_{\text{mean}} = \frac{2(\rho^2 D_i)_H + (\rho^2 D_i)_C}{3} \quad \text{--- (4-4-8)}$$

同様な理由から ρ / C_p についても同様に平均値を用いて計算を行った。

本章で用いた数値計算法は、原理的には Spalding (4-8) と Stephenson によるものと等しく、非定常な質量保存式、エネルギー保存式、化学種保存式を解き、定常解を得ようとするものである。非定常一次元のエネルギー保存式と化学種保存式は時間 t に関しては前進差分で、また無次元流れ関数 ω に対しては、

Crank-Nicolson の公式を用いて差分化された。境界条件として、低温境界において各成分の濃度、温度は未燃混合気の濃度、温度に等しいとし、高温境界においては濃度、温度の勾配は零であるとした。

計算の時間間隔 Δt は最初 5×10^{-7} 秒であり、 $t = 1.283 \times 10^{-2}$ 秒に達するまで Δt 進むごとに 1.015 倍されている。また無次元流れ関数 ω は 50 等分さ

れている。NO生成に関する正確な数値計算を行うためには多くの素反応を考慮に入れねばならず、また非常に大きな異なる速度定数を含む素反応群からなる連立微分方程式を解く際には、演算誤差のために計算時間間隔に制限が加えられる。陽解法の場合、この時間間隔が非常に短くなり、長時間の計算が不可能となるため陰解法を用いたが、この際、化学種生成項を線形化する必要がある。

本数値計算においては第3章と同様な方法により生成項の線形化を行った。

$$\dot{m}_i''' = \dot{m}_{i1,0}''' + (\dot{m}_{i2,0}''' / n_{i,0}) n_i \quad \text{--- (4.4-9)}$$

ここで $\dot{m}_{i1}'''$ は $\dot{m}_i'''$ のうち n_i を含まない反応からの寄与をあらわしており、 $\dot{m}_{i2}'''$ は n_i を含む反応の寄与をあらわしている。

数値計算は次の21成分を考慮に入れて行った。

H, OH, O, N, NO, CO, CO₂, H₂, O₂,
H₂O, HO₂, H₂O₂, N₂, CHO, CH₂O, CH₂,

CH_3 , CH_4 , HCN , HN , CN : そして表3-3-1
に示した51の素反応を考慮に入れた。これらの素反
応の逆反応速度定数はJANAF熱化学表の平衡定数⁽⁴⁻⁶⁾
を用いて求めた。これらの素反応速度定数のうちメ
タン酸化反応に関するものの妥当性については、
Peetersらの質量分析計を用いた実験結果との比較
が第3章第3節に示されており、また第3章第4節
における予混合メタン火炎中のNO濃度分布の実測
結果と数値計算結果の比較から、広い温度範囲、当
量比範囲にわたり、実測NO濃度が理論計算により
±25%の精度で予測できることが明らかにされて
いる。

4・5 測定結果と理論計算結果との比較

図4・3-3, 図4・3-5 に示した実験結果から, 火炎最高温度の低下にもとづくNO濃度の減少に加えて, 水蒸気添加の化学動力学的効果によりNOの生成が抑制されることが実験的に明らかとなった。

本実験においては当量比が高く ($\phi = 1.2 \sim 1.4$), 火炎最高温度が低いため ($T_{\max} = 1700\text{K} \sim 1900\text{K}$), 本実験において生成されるNOの大部分は炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を経由する prompt NO であると考えられる。したがってこの prompt NO 生成が火炎最高温度一定の条件のもとにおけるNO生成の抑制に重要な役割を果たしているものと思われる。この点を明確にするために, 実験に対応するメタン-空気の層流予混合一次元火炎についてNO濃度分布の数値計算が行われ, 実験結果と数値計算結果の比較が行われた。

図4・5-1 に結果の一例として $\phi = 1.2$, $T_{\max} = 1790\text{K}$ の場合が示されている。この図で縦軸は,

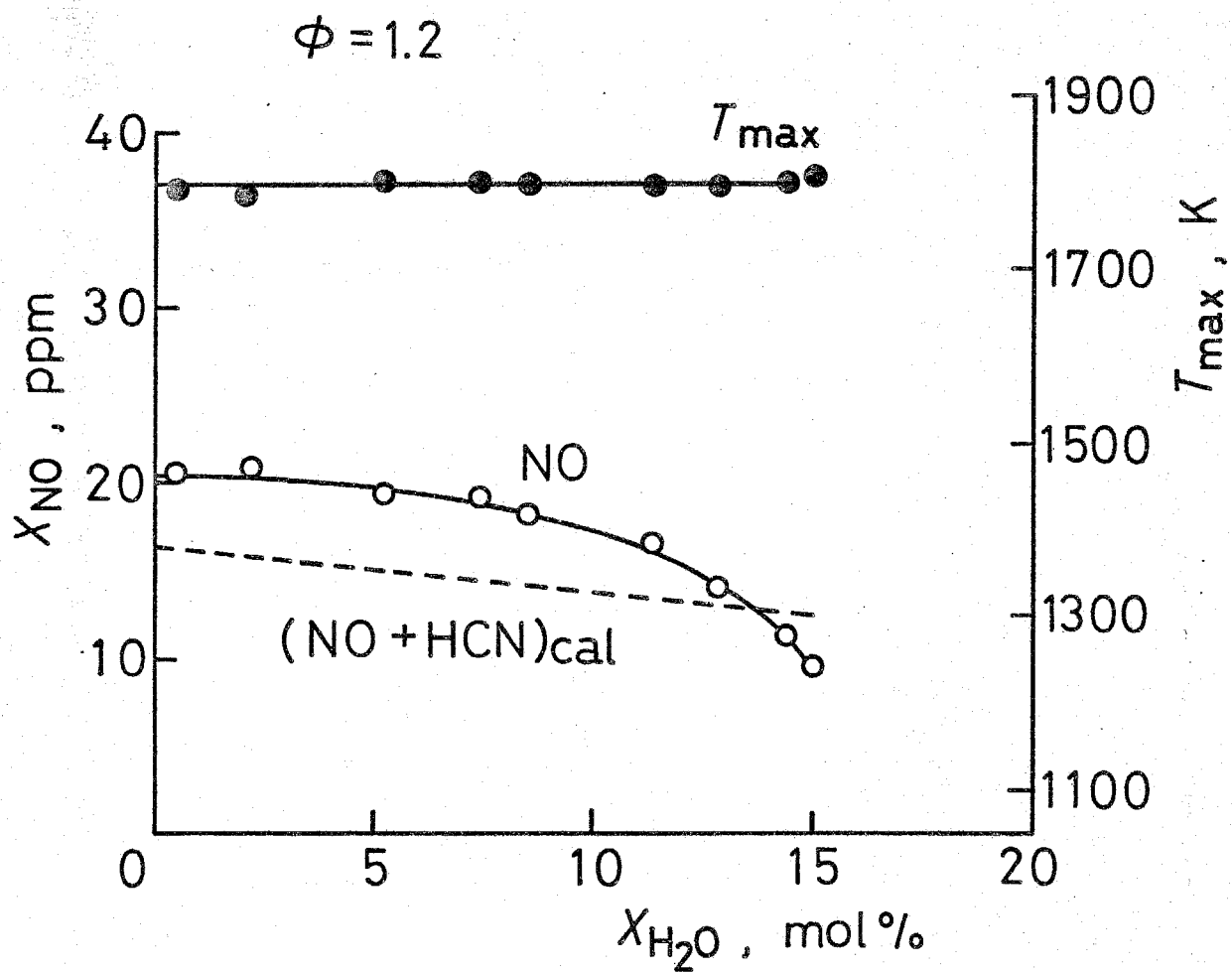


图 4.5-1

NO 濃度と火炎最高温度を示しており、横軸は添加された水蒸気濃度を示している。図中○印は実測NO 濃度をあらわしており、破線は理論計算結果をあらわしている。これらは両者とも dry base で表示されている。理論計算結果から、火炎帯後流におけるHCN濃度はNO濃度の約30%にも達することが明らかになった。第3章第4節においても示したように、本実験で使用したプローブ内における化学反応の結果、HCNがNOに酸化される可能性があり、NOの実測値とNOとHCNの計算値の和を比較するのが適切である。このような観点から、図4・5-1中の破線はNOとHCN濃度の計算値の和を示している。この図から、水蒸気添加量が10%以下の場合、NO濃度の実測値は理論計算により23%の精度で予測できることがわかる。理論計算から水蒸気添加によりOH濃度が増加し、それにともない炭化水素分解生成物が酸化され、その濃度が減少することが明らかとなった。すなわち図4・5-1

に示した $\phi = 1.2$, $T_{\max} = 1790\text{ K}$ の場合, 15 mol % の水蒸気添加により OH 濃度の計算値は水蒸気を添加しない場合に比べて 40 % 増加し, CH_2 濃度の計算値は水蒸気を添加しない場合に比べて, 17 % 減少することが明らかとなり, NO 濃度の減少は水蒸気添加による OH 濃度の増加とそれとともなう炭化水素分解生成物の酸化および濃度減少によることが明らかとなった。

水蒸気添加量が 10 mol % 以上の場合に実験的に観察された NO 濃度の急激な減少は理論計算によつては予測されず, この差異は H_2O 濃度が高い領域での H_2O の第三体効果によるものと思われる。

4・6 予混合断熱火炎におけるNO生成に対する水蒸気添加効果の理論的予測

前節において示された実験結果と理論計算結果の比較から、水蒸気添加のNO生成に対する影響に関する実験結果は数値計算によりほぼ説明できることが明らかとなった。このようなことに基づき、メタン-空気層流予混合断熱一次元火炎の温度分布、安定化学種、活性基、NO濃度分布を数値計算により求め、断熱火炎温度、活性基濃度、NO濃度に対する水蒸気添加効果を理論計算により明らかにする。

理論計算は初期温度360K、当量比範囲0.8~1.2、水蒸気添加量範囲0~20 mol%について行われた。

図4・6-1は理論計算により求められた断熱火炎温度を示している。 $\phi = 0.8$ の場合、水蒸気未添加時には1980Kであった断熱火炎温度は10 mol%の水蒸気添加により185Kの温度低下が予測され、20 mol%の水蒸気添加により350Kの温度低下が予測される。同様の傾向が $\phi = 1.0$, 1.2の場合に

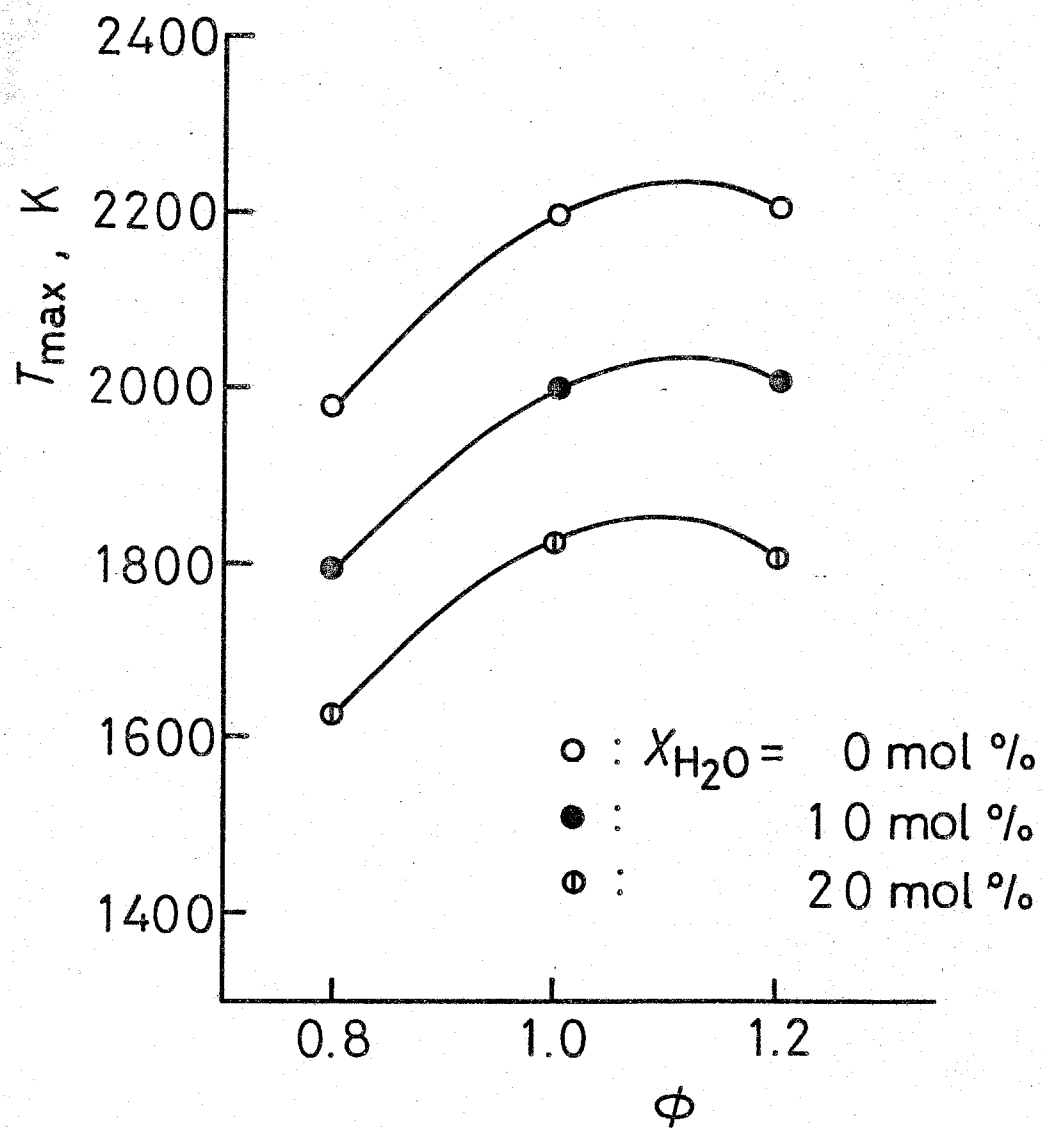


图 4.6-1

も観察されるが、 $\phi = 0.8$ の場合に比べてわずかに大きな温度低下を示している。

図4.6-2, 3, 4は種々の水蒸気添加量に対するO, OH, Hの計算された最高濃度を当量比 ϕ をパラメータとして示したものである。図中の実線は各成分の濃度をあらわしている。破線は水蒸気添加による希釈の効果に対する補正をほどこした濃度をあらわしており、水蒸気添加による温度低下と化学動力学的影響による濃度の変化をあらわしている。

図4.6-2から、O原子の最高濃度は水蒸気添加量の増加につれて減少し、その減少は理論混合比でないしは燃料希薄火炎において顕著であることがわかる。また図4.6-3から希釈効果を補正した後でも、水蒸気添加量の増加にともなってOH基最高濃度は減少しており、この減少は温度低下および化学動力学的効果によっていることがわかる。

図4.6-4から、H原子の最高濃度は水蒸気添加によりあまり変化しておらず、 $\phi = 1.2$ の場合希

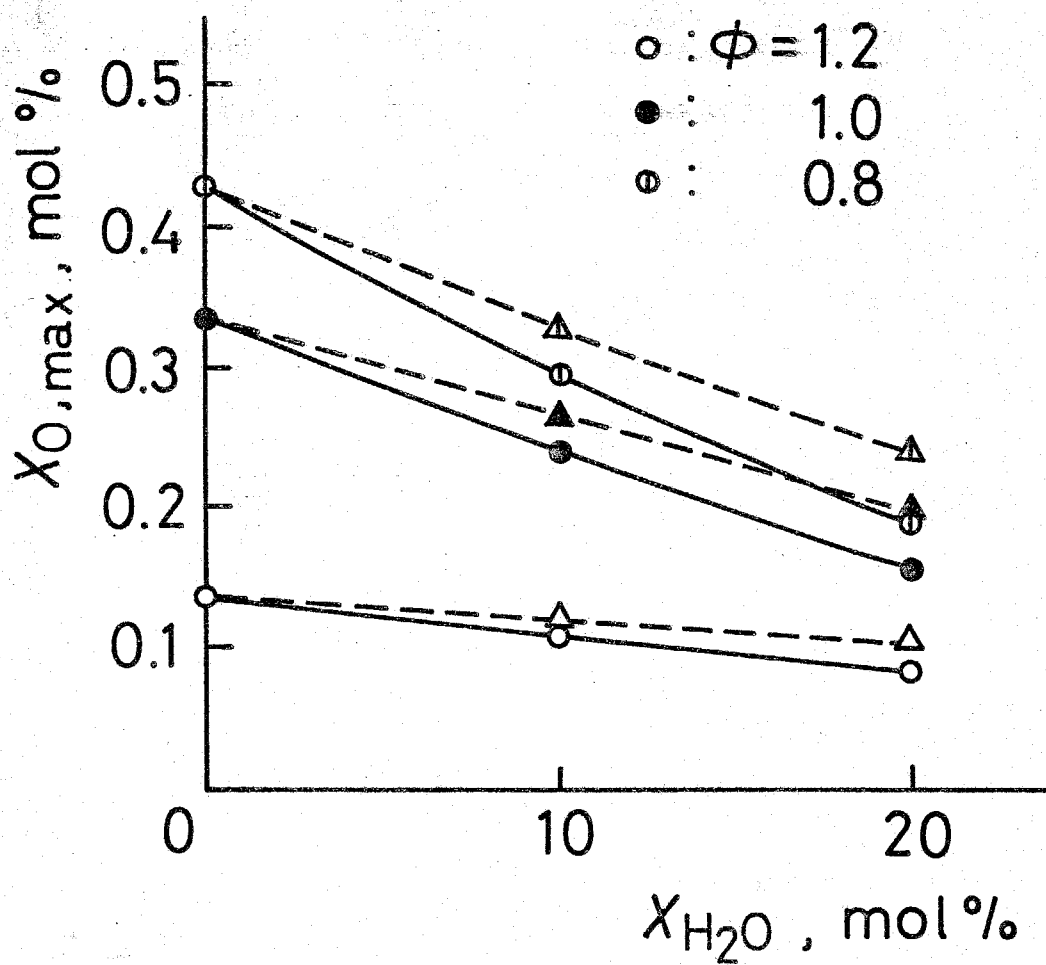


図4.6-2

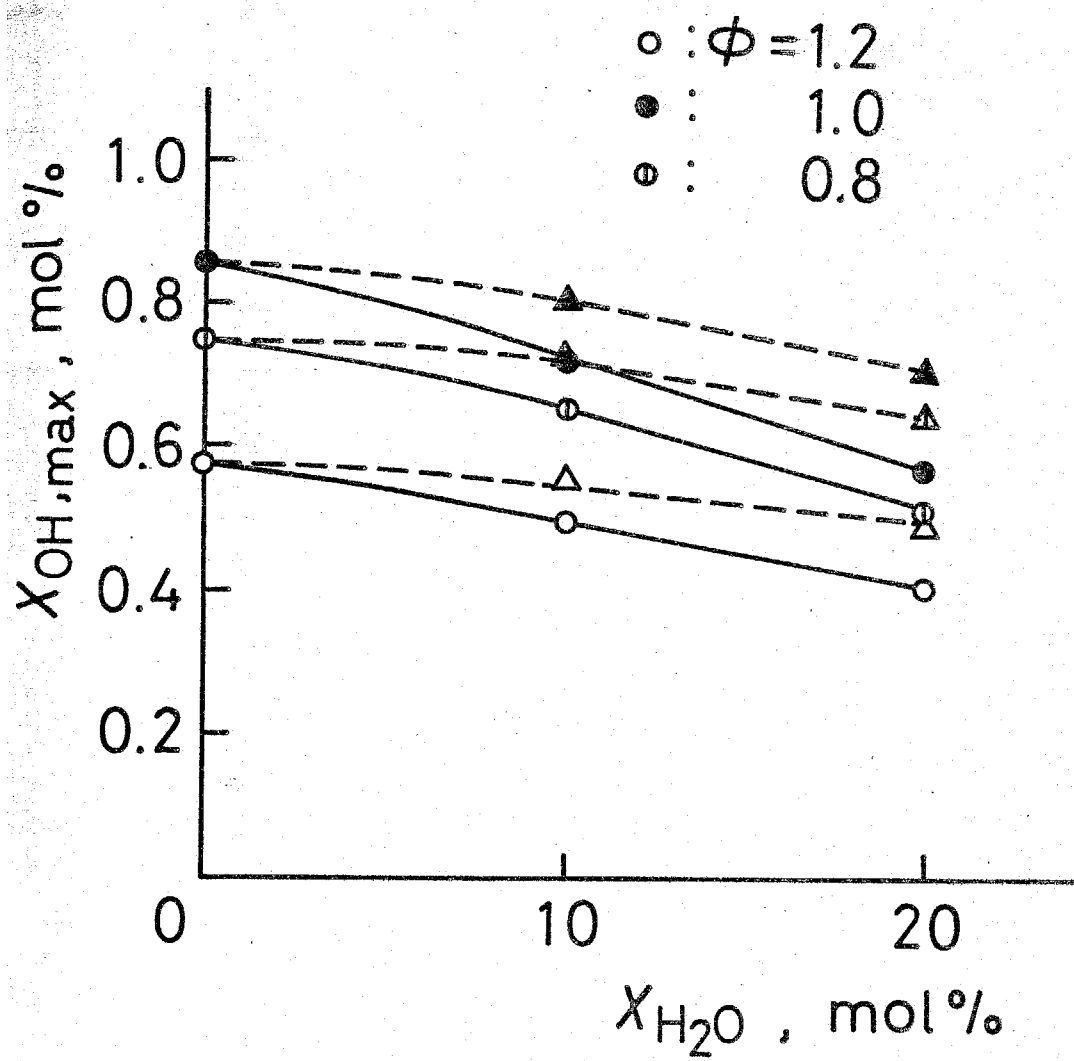


图4·6-3

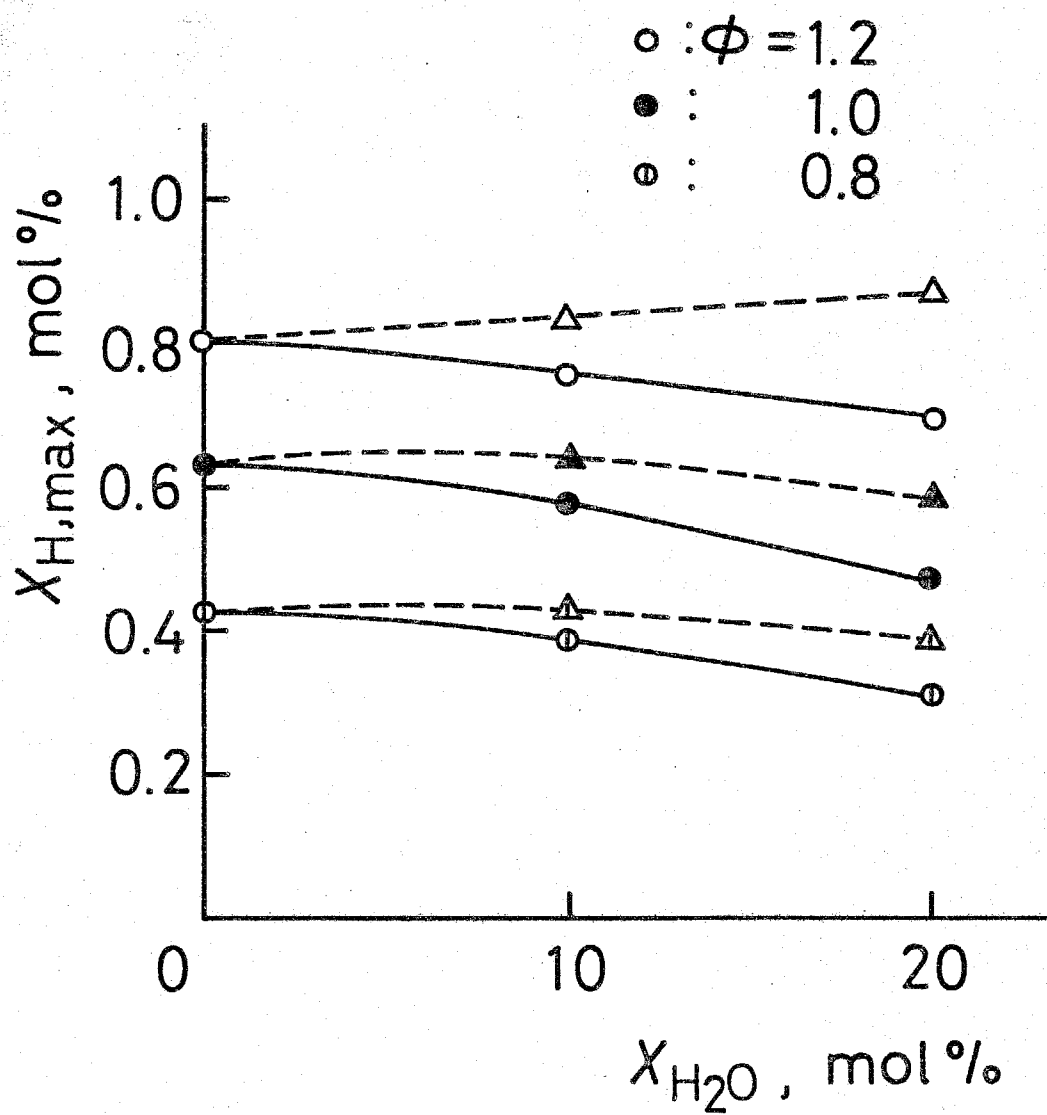


图4·6-4

釈効果補正後のH原子の最高濃度は、水蒸気添加によりわずかに増加していることがわかる。

図4・6-5, 6 には温度上昇開始点から 1.5mm 後流における CO と NO 濃度の計算結果が当量比 ϕ をパラメータとして示してある。これらの図において実線と破線はそれぞれ図4・6-2 と同じ意味を持っている。図4・6-5 から CO は水蒸気添加量の増加にともないその濃度が減少しており、特に燃料過濃火炎における濃度の減少が著しいことがわかる。図4・6-6 において燃料過濃火炎の方が NO 濃度が高いのは、火炎反応帯直後における濃度を示しているため、炭化水素分解生成物と窒素分子との反応による prompt NO が、生成された NO の大部分を占めていることによっている。またこの図から、理論混合比および燃料過濃火炎における NO 濃度の減少が顕著であることがわかる。この NO 濃度の減少は温度低下という物理的影響と、炭化水素分解生成物濃度の減少という化学動力学的効果に起因している。

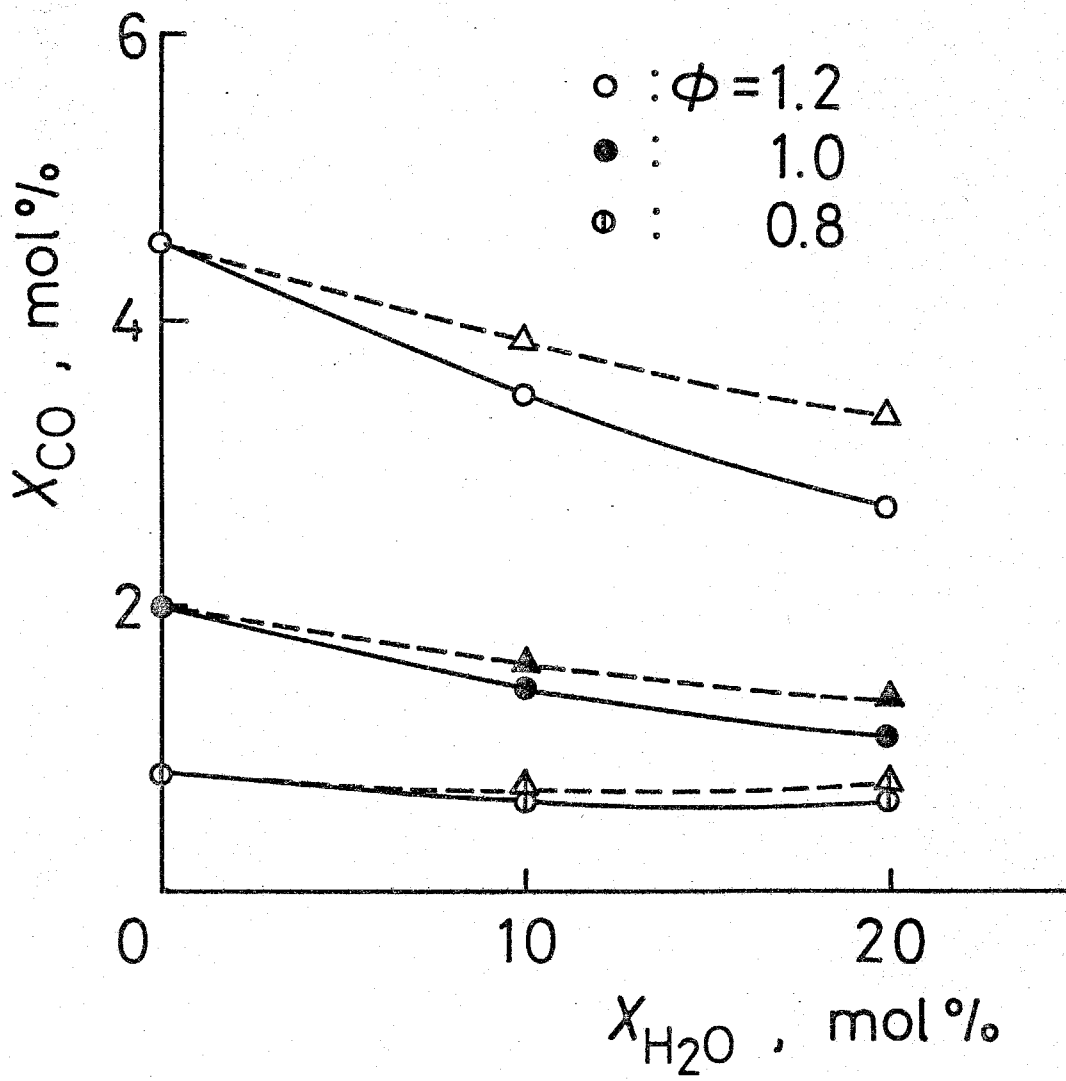


图4.6-5

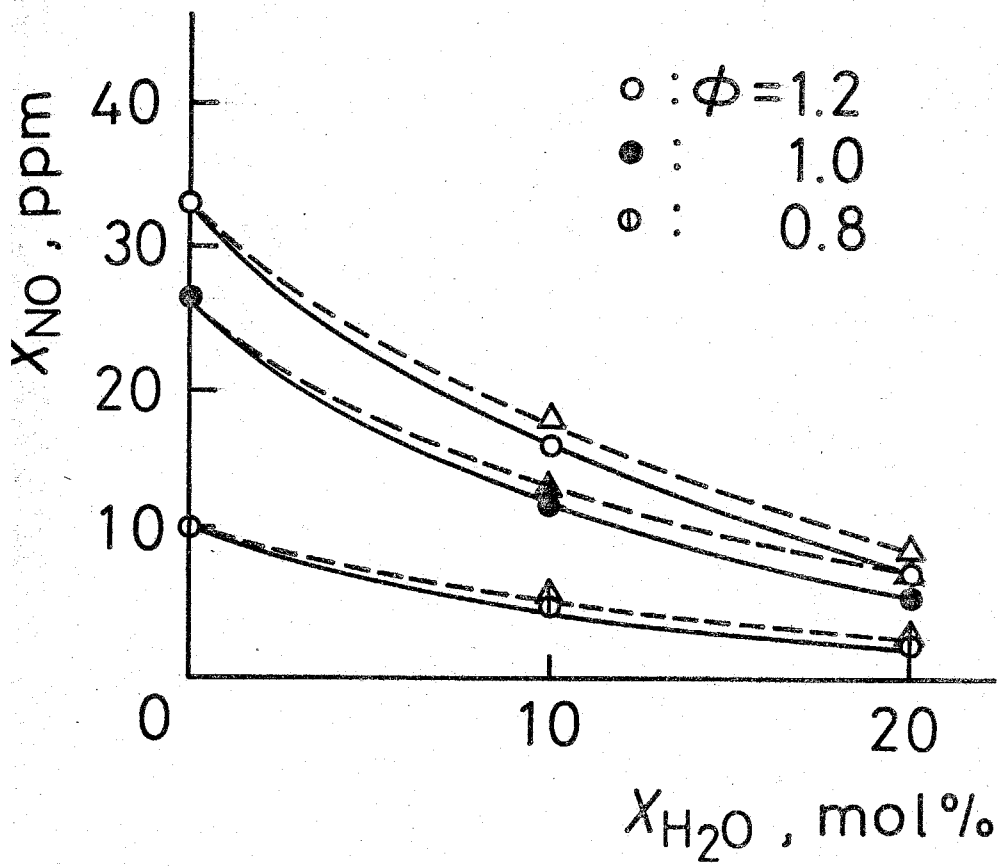


图 4.6-6

以上示した理論計算結果においては水蒸気を添加することにより断熱火炎温度，希釈率などが変化している。そこで温度分布が同一の条件において N_2 と H_2O を添加した場合の影響について理論的に検討を行った。図4・6-7, 8 に理論計算結果を示す。これらの図は H_2O を20%添加した場合と， N_2 を20%添加した場合の活性基濃度分布，安定化学種濃度分布の比較を $\phi = 1.2$ の場合について示したものであり，実線は H_2O 添加を，破線は N_2 添加を示している。この場合，同一温度における添加物の影響を明らかにするために，温度分布としては， H_2O 20%添加時の断熱火炎温度分布を用いた。図4・6-7からH原子濃度は添加物の種類にほとんど依存していないことがわかる。またO原子は火炎反応帯内においては N_2 添加の場合の方が H_2O 添加の場合よりも濃度が高いが，火炎帯後流においてその差がほとんどなくなることがわかる。OH基は火炎反応帯後流においても添加物によってその濃度

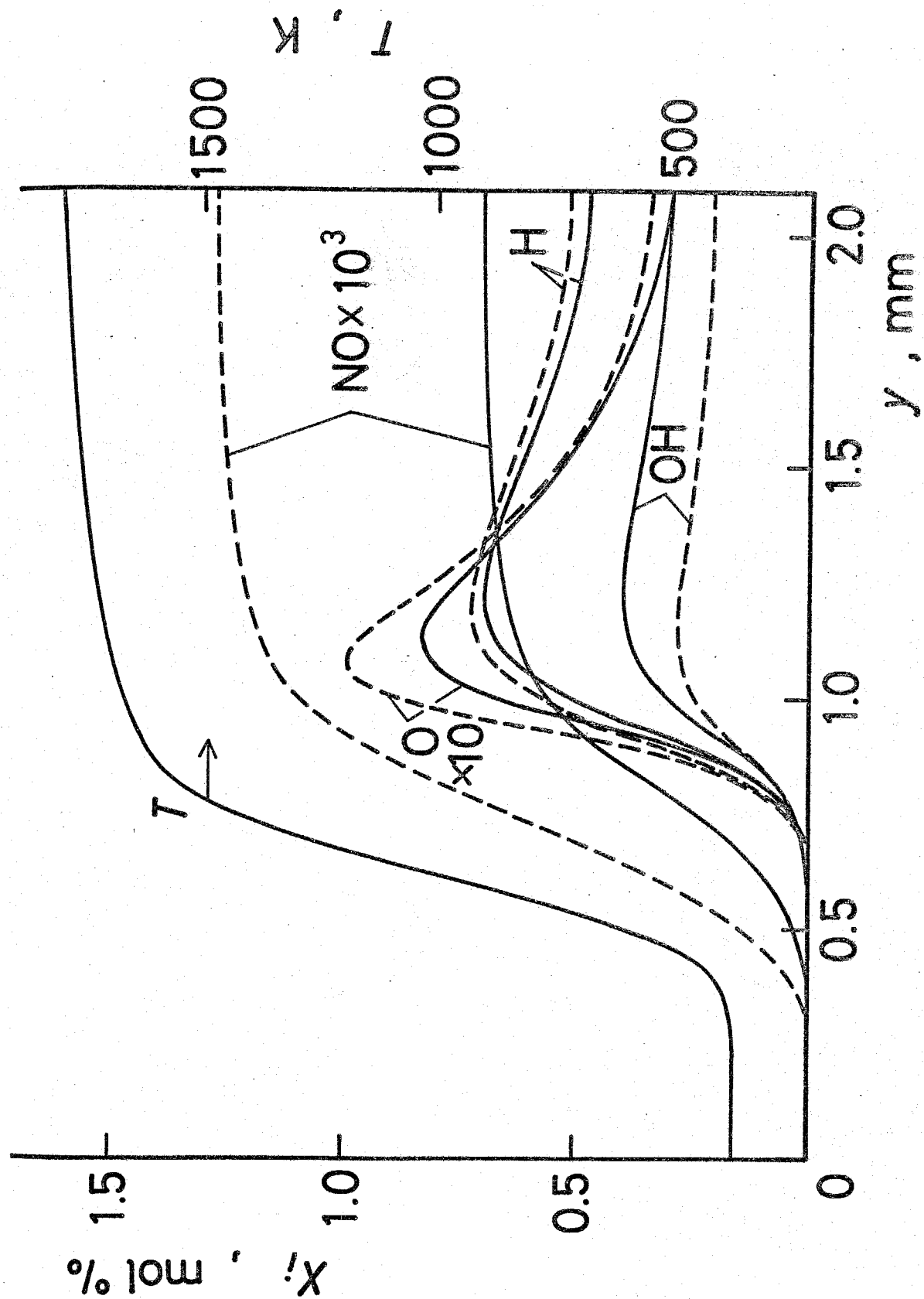


图 4.6-17

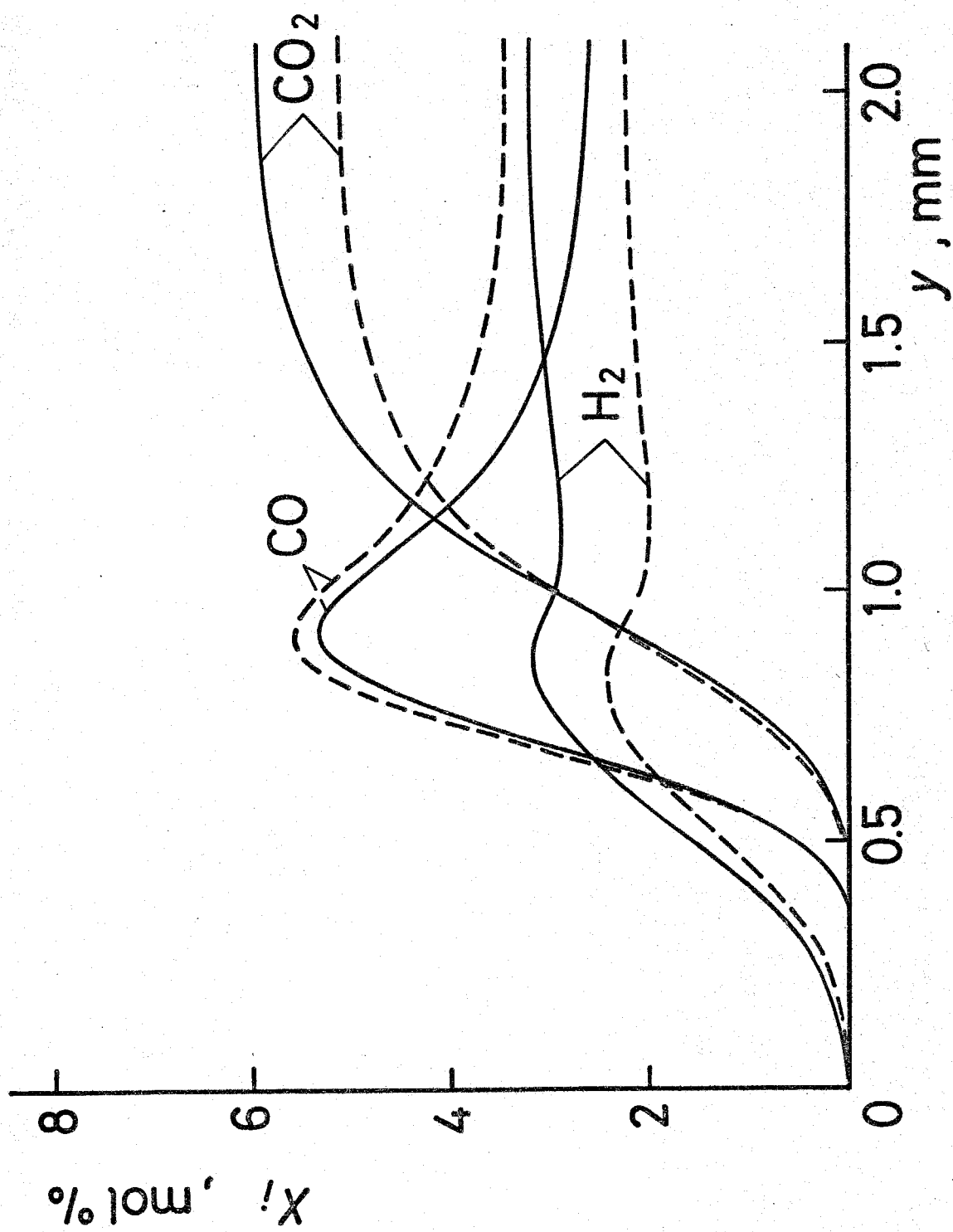


图 4.6-8

に差が生じており、 H_2O を添加した場合の方が、 N_2 を添加した場合よりも濃度が約40%高い。 NO は N_2 を添加した場合の方が約80%濃度が高いことがわかる。

また図4-6-8から CO は水蒸気を添加した場合の方が濃度が低い。これは水蒸気添加の場合の方が OH 基濃度が高く、次に示す反応



により CO の酸化が促進されるためである。また、 H_2 、 CO_2 は水蒸気添加の場合の方が濃度が高いことが明らかとなった。

4・7 本章の結論

水蒸気添加のNO生成に対する化学動力学的影響の解明を目的としたメタン-空気層流予混合一次元火炎に関する実験的研究, および実験条件に対応する火炎に対する理論的研究から次のような結論を得た。

(1) 火炎最高温度を一定に保ち, 水蒸気添加による温度低下という物理的影響をのぞいた実験的研究から, 火炎最高温度一定の条件のもとにおいても水蒸気添加によりNO濃度が減少することが明らかとなった。さらに当量比が理論混合比よりも大きな場合, および水蒸気添加量が10 mol%以上の場合に水蒸気添加によるNO濃度の減少が顕著となることが明らかとなった。

(2) 水蒸気を添加し, 火炎最高温度を種々に変化させた実験的研究から, 火炎最高温度の増加とともにNO濃度が増加すること, および水蒸気添加量にかかわらず, NO濃度の火炎最高温度に対する

依存性は変わらないことが明らかとなった。

(3) 火炎最高温度を一定に保った場合の実験結果と数値計算結果の比較から、水蒸気添加量 10 mol % 以下の場合、NO 濃度の水蒸気添加量に対する依存性を理論計算により予測することが可能であることが明らかとなった。

(4) メタン-空気層流予混合一次元断熱火炎に関する理論計算結果から、水蒸気添加により H 原子最高濃度はあまり変化しないが、O 原子と OH 基の最高濃度は水蒸気添加量の増加とともに減少し、特に O 原子最高濃度の減少が顕著であることが明らかとなった。さらに水蒸気添加により CO と NO の濃度も減少し、特に燃料過濃火炎における NO 濃度の減少が顕著であることが明らかとなった。またこの水蒸気添加による NO 濃度の顕著な減少は、温度低下による物理的影響と炭化水素分解生成物濃度減少という化学熱力学的影響の両者によるものであることが明らかとなった。

(5) 温度分布が同一の条件のもとで水蒸気添加と N_2 添加の影響を理論的に検討した結果、水蒸気を添加した場合の方が、 N_2 添加の場合と比べて反応帯内におけるO原子濃度が低く、また火炎反応帯後流におけるOH基濃度が高いことが明らかとなった。また、水蒸気を添加した場合の方がCO、NOの濃度は低く、 CO_2 、 H_2 濃度は高いことが明らかとなった。

第5章

層流拡散火炎における

Thermal-NO 生成に関する

研究

5・1 ま え が き

燃焼に伴うNO生成機構に関し、予混合火炎については数多くの研究^{(5.1)~(5.4)}によってその生成機構はかなり解明されてきたが、実用燃焼器の多くで用いられている拡散火炎におけるNO生成機構については、その生成がZeldovich機構によるのか、それ以外の機構によるのかさえもまだ十分に明らかにされていない。層流拡散火炎の理論モデルとしては、火炎面における反応速度が無限大との仮定に基づくBurke^(5.5)とSchumannによるモデルが提唱され、火炎位置の予測などに用いられてきたが、このようなモデルないしは素反応群を簡略化したモデルに基づいては、NO等の環境汚染物質排出量を理論的に正しく予測することは非常に困難である。

本研究は層流拡散火炎の構造を解明し、層流拡散火炎におけるNO生成機構を明らかにすることを目的としている。この目的を達成するために流れ場が比較的単純で、理論計算結果との比較検討の容易な

二次元平行層流拡散火炎について実験的研究と理論的研究を行った。実験的研究としては、 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 混合気を燃料とし、空気を酸化剤として用いており、燃料流を2つの平行な空気流で挟む形式のバーナーにより平行かつ安定な二次元平行層流拡散火炎を形成し、流速、温度、安定化学種濃度、 NO 濃度分布の測定を行った。

また、理論的研究として詳細な素反応を考慮に入れた連続、運動量、化学種保存式を解き、その計算結果と実験結果との比較を行い、層流拡散火炎の構造および NO 生成機構を明らかにする。

5・2 実験装置および測定方法

5・2・1 実験装置

実験装置の概略図を図5・2-1に、またバーナー部詳細図を図5・2-2に示す。詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果との比較をできるだけ簡単にするために、図5・2-2に示すような3つの矩形吹出し口を持つバーナーの中央から燃料を、また両側から空気を平行に流した時に、仕切板上方に形成される一対の平行な二次元層流拡散火炎を実験対象としている。燃料としてはその酸化機構が比較的よく研究されているメタンに、火炎保持とすす生成防止のために水素を加え、火炎が仕切板上に平行に形成されるように窒素で希釈したものをを用いている。また酸化剤としてはブローアーから供給された空気をを用いている。空気と希釈用窒素はオリフィス流量計により、またメタンと水素は浮子面積式流量計により流量を測定された後、燃料はバーナー中央の整流室に、空気は両側の整流室に導かれる。その後直径

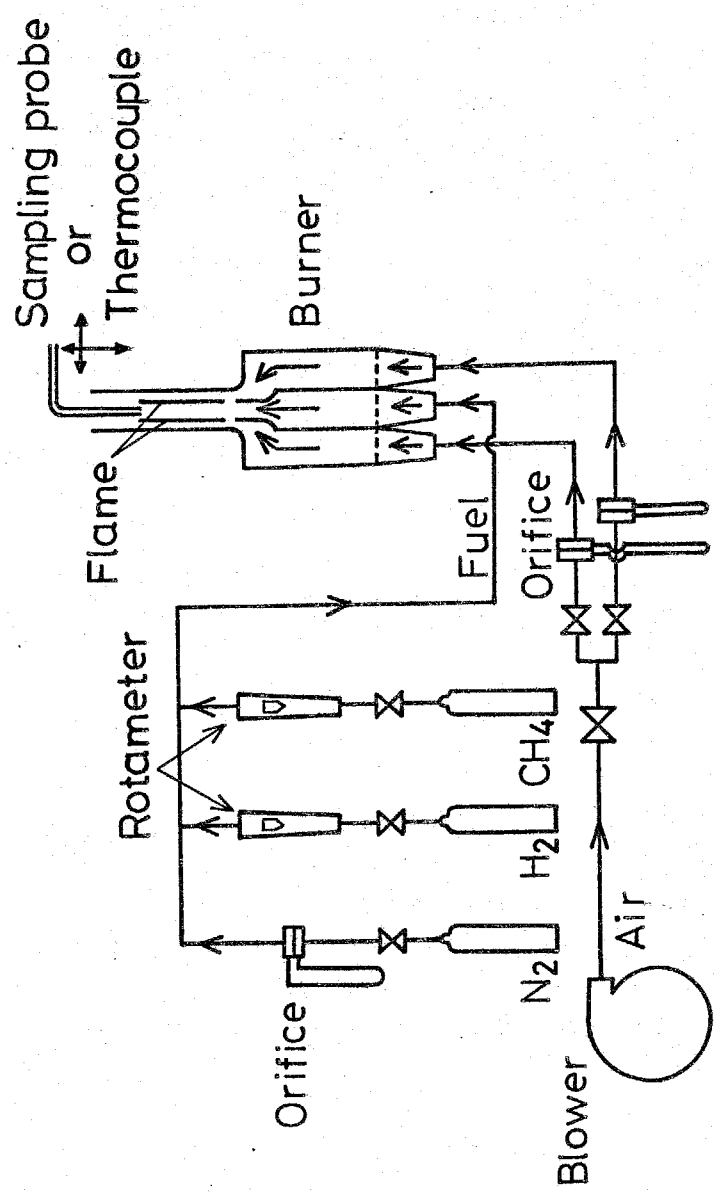


图 5.2-1

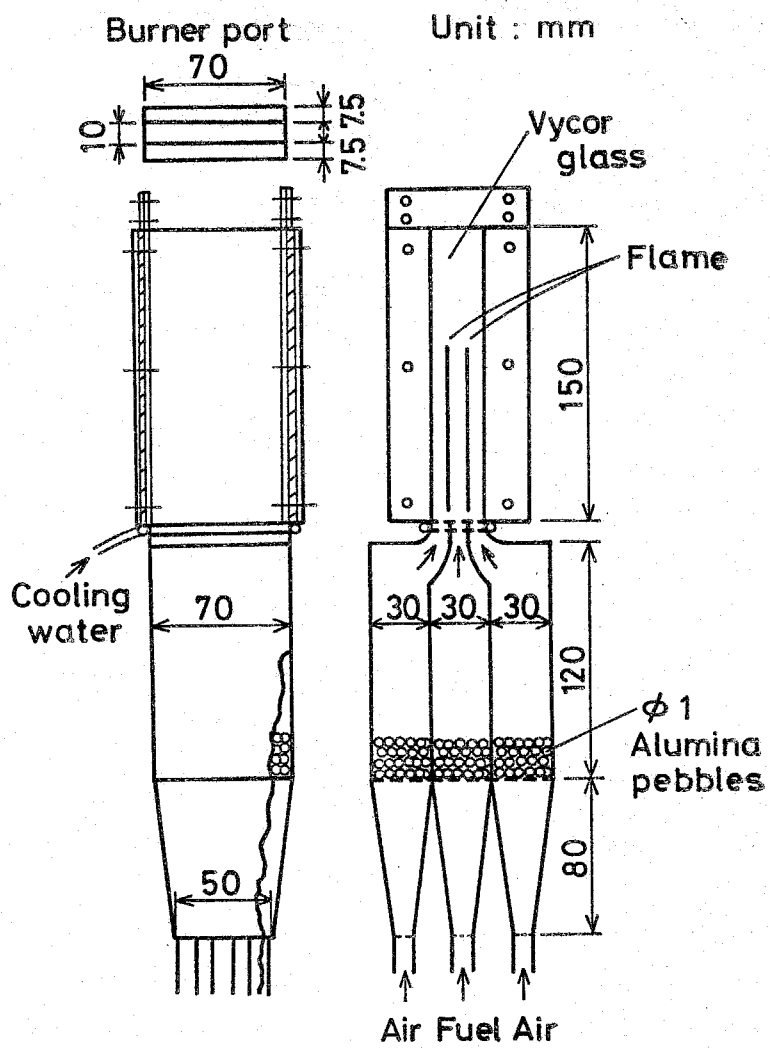


图 5.2-2

1 mm のアルミナペブル層で整流され、矩形バーナーより燃焼室に導入される。燃料流、空気流ともにバーナー出口流速は等しく平均で 18 cm/s である。

燃焼室に導入された燃料と空気は仕切板上に拡散火炎を形成するが、平行で安定な火炎を形成させるためにはメタン、水素、窒素の混合比を適切な値に保つことが必要である。予備実験から燃料中のメタン、水素、窒素の混合比が体積比で $12.7:12.3:75$ である場合に十分平行で安定な火炎が得られることが明らかとなり、この混合気について実験的研究を行った。燃焼室は断面が $25 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ で、長さ 15 cm の矩形断面の管からなっており、火炎面に垂直な一対の側面はバイコールガラスでできており、火炎の観察が可能となっている。また仕切板上に形成される拡散火炎の形状の観察結果と温度分布の測定結果から、火炎の二次元性が十分保たれていることが確認されている。

燃焼室上端は大気に開放されており，ここからサンプリングプローブや熱電対を挿入して，濃度分布，温度分布の測定が行われた。

5・2・2 濃度測定

試料ガス採取は燃焼室上端から挿入したサンプリングプローブを用いて行った。サンプリングプローブは石英ガラス製であり，サンプルガスの冷却とプローブ内での水蒸気の凝縮を防ぐために，約80℃の温水で冷却されている。プローブ先端孔は0.1mm × 0.6mm の長円形の形状を有している。採取された気体は採取袋に貯気し，安定化学種はガスクロマトグラフィーにより，NOは化学発光式窒素酸化物分析計を用いて濃度測定を行った。

安定化学種のうち， H_2 ， O_2 ， N_2 ， CH_4 ， CO ， CO_2 の分析はカラム充填剤としてモレキュラーシーブとシリカゲルを用い，キャリアーガスとしてはAr ガスを使用した。 H_2O の分析の際には水蒸気

の凝縮を防ぐためにサンプリンググローブとガスクロマトグラフィーの保温ガスサンプラーを直結し、経路を電気ヒーターにより 100°C 以上に加熱し凝縮を防いだ。なお H_2O の分析の際にはカラム充填剤としてポラパック Q を、キャリアガスとして He ガスを用い、カラム恒温槽温度は約 120°C に設定した。

NO 濃度の測定には化学発光式窒素酸化物分析計を使用した。測定は ice bath を用いて H_2O を除去したことにより dry base で表示されるため、 H_2O 濃度に対する補正を施し、wet base 濃度への換算を行った。本実験で使用した燃料は窒素で大希釈されているため CO_2 濃度は低く、 CO_2 による負干渉の効果は無視する。

5・2・3 温度測定

温度の測定には位置的分解能の優れている熱電対による方法を採用した。測定には素線径 $100\ \mu\text{m}$ の

Pt · Pt 13 % Rh 熱電対を使用しており、表面反応による誤差を防ぐためにケイ素酸化物で被覆してある。熱電対による温度測定の際に、ふく射による熱損失と素線に沿う熱伝導による熱損失が問題となる。本実験で使用した熱電対は感温部の両側が直径の100倍の長さにより感温部と同一温度となっているため、素線に沿う熱伝導による熱損失は無視しうる。このようなことから第2章第2節に示したのと同様な方法によりふく射熱損失に対する補正を施した。本実験では混合気の約8割を N_2 が占めることから、計算に必要な混合気の物性値としては N_2 の値を用いた。

5・2・4 流速測定

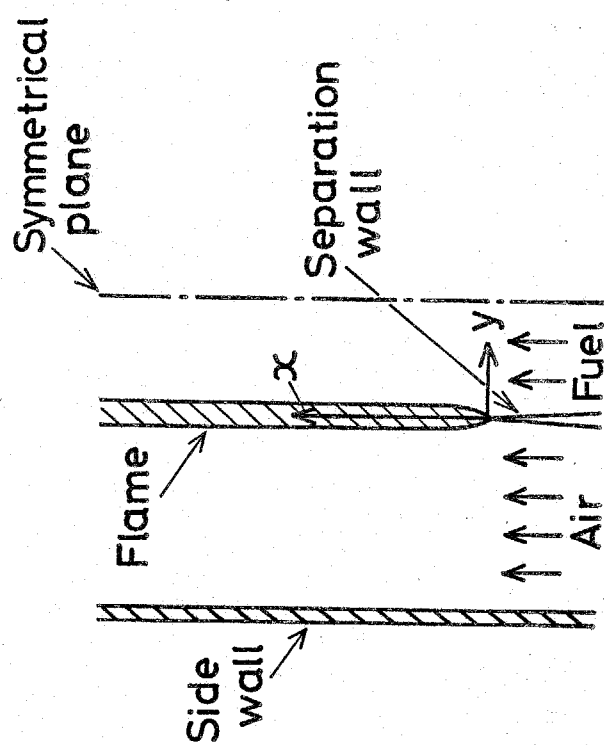
燃焼室内の流速分布の測定には粒子軌跡法を用いた。粒子としては直径 $5\mu m$ の MgO 粉末を用い、この MgO の微粒子に燃焼室側壁に設けられたスリットを通してキセノンランプの光を照射し、散乱光

を写真撮影した。

キセノンランプの光をチョッパーにより 100 Hz ~ 200 Hz に変調したため、粒子の軌跡が破線状に写真撮影される。またチョッパーによる変調の周波数はストロボスコープを用いて検定してある。フィルムとしては Tri-X を使用し、パンドール現象液で約 20 分間の増感現象を行った。また火炎のない場合の流れが層流であることは熱線流速計による乱れ強さの測定結果から確認されている。

5・2・5 測定位置

測定位置の決定には読取顕微鏡を使用した。座標系としては図 5・2-3 に示すものを採用する。測定は $x = 10 \text{ mm}, 30 \text{ mm}$ の両断面について $-4 \leq y \leq +5 \text{ mm}$ の範囲について行った。



5.2-3

5・3 実験結果

$x = 10 \text{ mm}$, $x = 30 \text{ mm}$ の両断面について流速分布, 温度分布, 安定化学種濃度分布, NO 濃度分布の測定を行ったが, そのうち流速分布の測定結果を図 5・3-1 に示す。図中, 縦軸は x 方向の流速をあらわしており, $y > 0$ の領域に燃料が, $y < 0$ の領域に空気が存在する。●印は $x = 10 \text{ mm}$, ○印は $x = 30 \text{ mm}$ における実測値をあらわしている。また $y = 0$ 近傍の斜線で示した部分が火炎発光帯をあらわしている。この図から $y = 0$ 近傍の火炎発光帯付近の高温領域で浮力のために加速され, $x = 10 \text{ mm}$ の場合には最高速度 79 cm/s , $x = 30 \text{ mm}$ の場合には最高速度 105 cm/s にも達することがわかる。 $y = 5 \text{ mm}$ は一対の平行層流拡散火炎の対称面であるため, y 方向の速度勾配は零となっており, $x = 10 \text{ mm}$ におけるこの点の流速は 38 cm/s , $x = 30 \text{ mm}$ における流速は 80 cm/s に達している。また粒子軌跡写真から流線は空気側から燃料側へゆるやかな傾

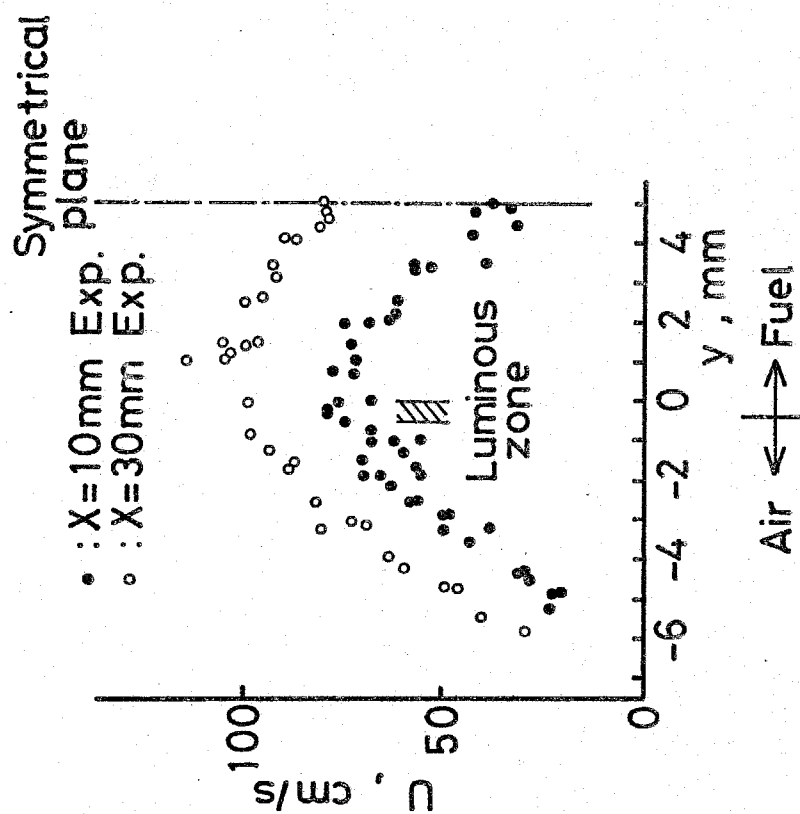


图 5.3-1

きで火炎面を横切っていることが明らかとなった。

図5・3-2 には $x = 10 \text{ mm}$ における温度分布と安定化学種濃度分布の測定結果が示されている。図中縦軸は各成分のモル分率と実測温度分布をあらわしている。この図から、燃料である CH_4 , H_2 , および酸化剤である O_2 は火炎反応帯に向かって単調に減少しており、 $y = 0 \text{ mm}$ の近傍の斜線で示した火炎発光帯付近において、 CH_4 と O_2 の濃度はほぼ零となっていることがわかる。また H_2 は燃料中にも含まれているが、 CH_4 酸化の中間生成物でもあるため、 CO と同様に $y = 0$ よりも酸化剤側にも存在している。反応生成物である H_2O , CO_2 は温度分布と同様に火炎発光帯近傍で最高濃度を示している。

図5・3-3 には $x = 30 \text{ mm}$ における温度分布と安定化学種濃度分布の測定結果が示されている。燃料と酸化剤の挙動は図5・3-2 に示したものとほぼ同様であるが、 $x = 10 \text{ mm}$ の場合と比較して燃料

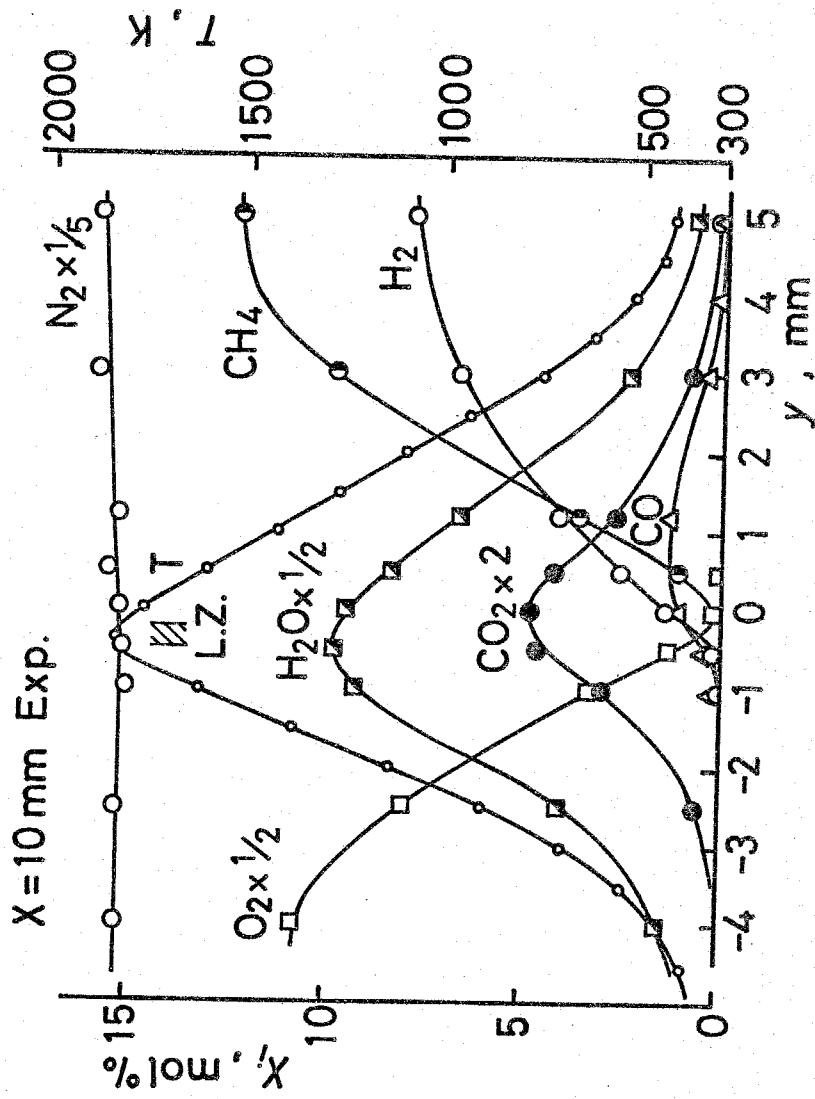


图 5.3-2

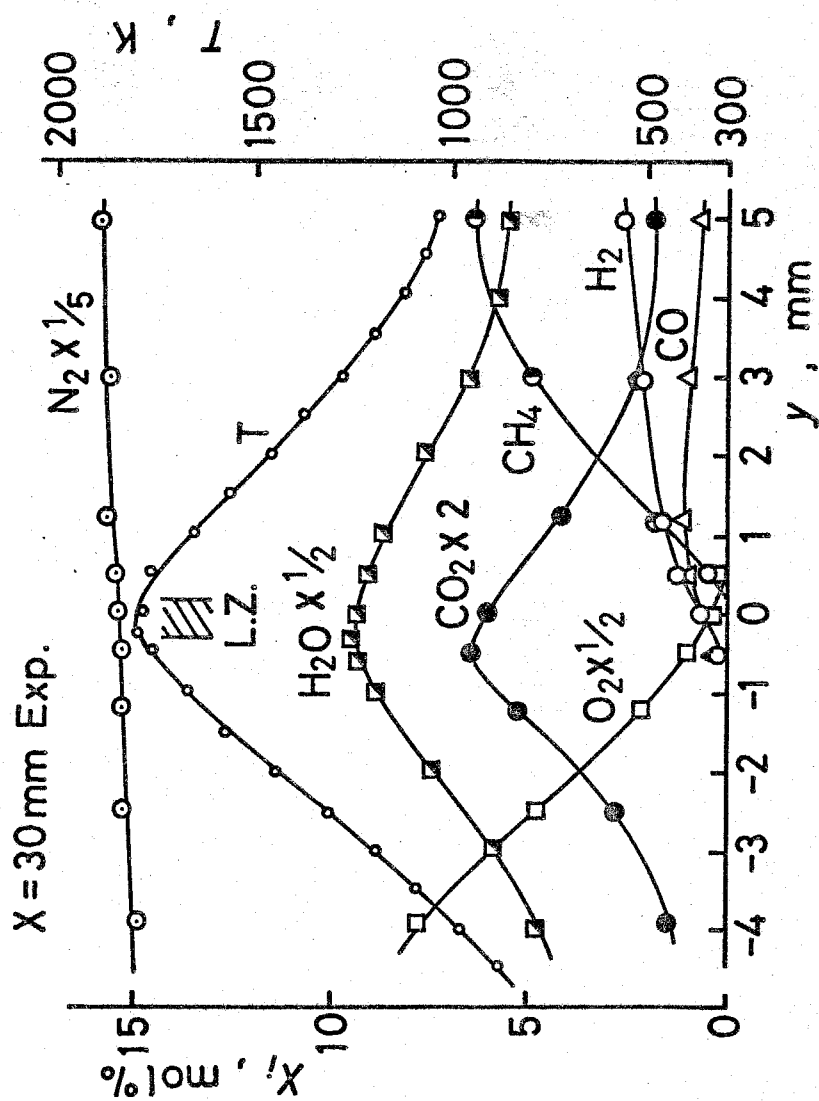


图 5.3-3

と酸化剤の勾配がゆるやかなことがわかる。また反応生成物である H_2O , CO_2 および温度分布は図5・3-2と同様、火炎発光帯近傍で最高値を示しているが、その半値幅は $x=10\text{ mm}$ の場合と比較してかなり広がっていることがわかる。 $x=30\text{ mm}$ における最高温度は 1800 K であり、この値は $x=10\text{ mm}$ における最高温度 1835 K と比べてわずかに低いにすぎない。

図5・3-4 には $x=10\text{ mm}$ における NO 濃度分布の測定結果が温度分布とともに示されている。この図から実測 NO 濃度分布は火炎発光帯近傍に最大値をもち、温度分布と相似なほぼ左右対称な分布形状をもつことがわかる。この NO 濃度の最高値は 29 ppm である。

図5・3-5 には $x=30\text{ mm}$ における NO 濃度分布の測定結果が温度分布とともに示されている。実測 NO 濃度分布が火炎発光帯付近に最大値をもち、温度分布と相似な分布形状をもつ点など $x=10\text{ mm}$

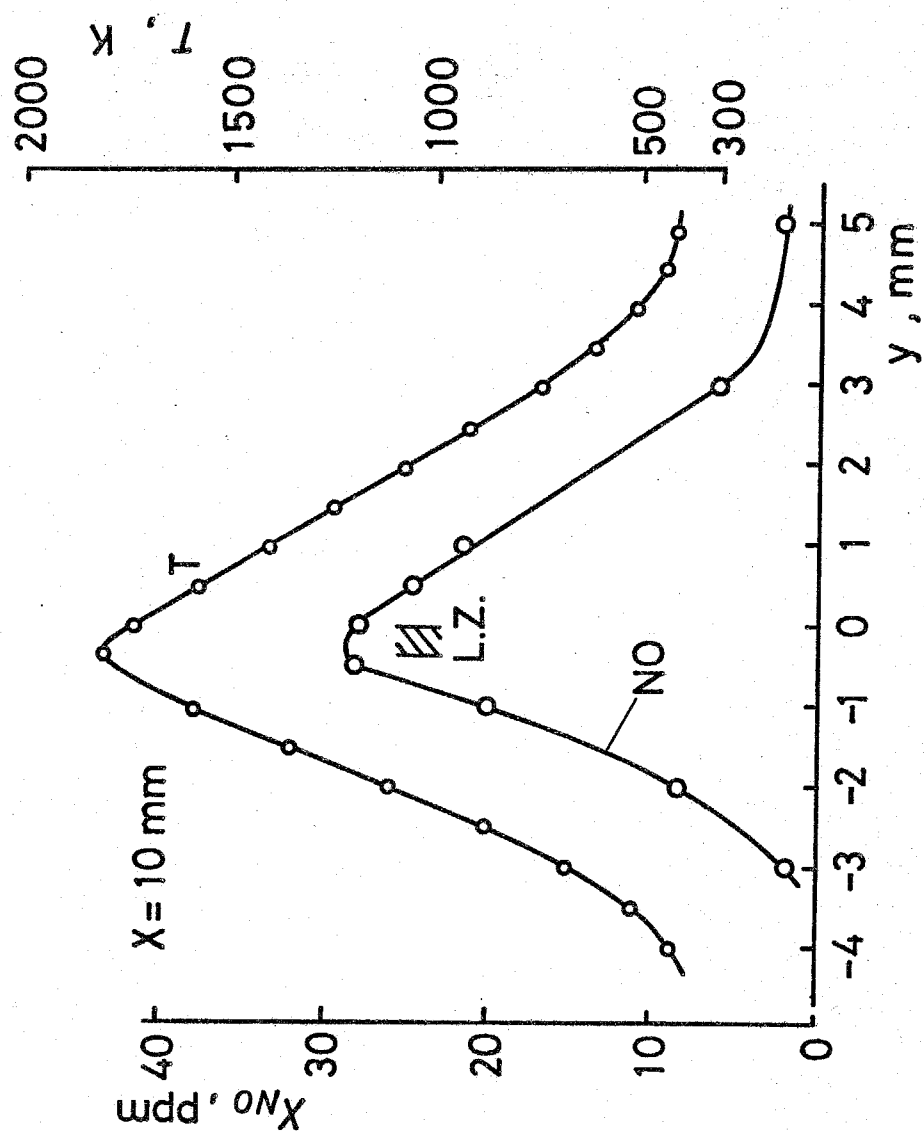


图 5.3-4

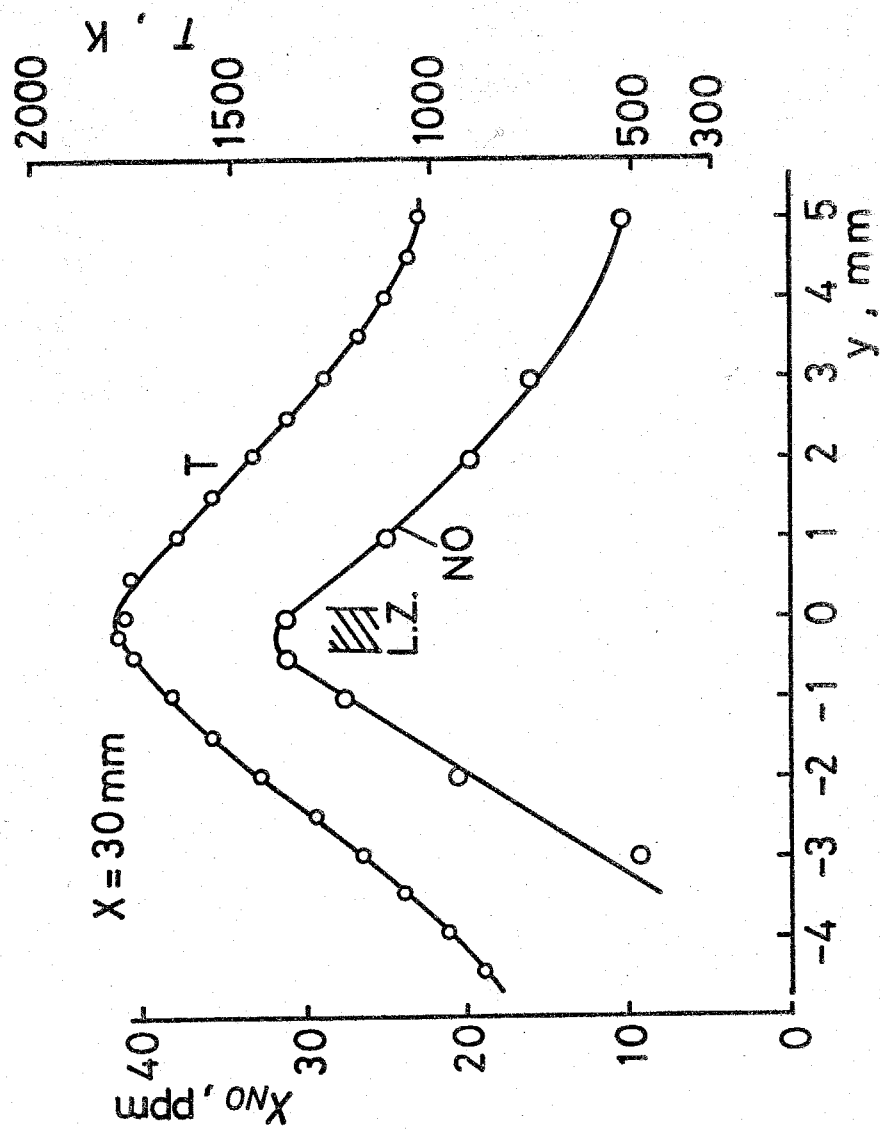


图 5-3-5

の場合と同様であるが、分布の半値幅は $\alpha = 10 \text{ mm}$ の場合と比較してかなり広がっている。この場合の NO 最高濃度は 32 ppm である。

5・4 理論計算

前節に示された実験結果との比較から層流拡散火炎の構造とNO生成機構を明らかにすることを目的として理論計算を行った。以下に基礎方程式、数値計算法などにつき説明を行う。

5・4・1 基礎方程式

層流拡散火炎の基礎方程式を導くにあたって実験装置を参照して図5・2-3に示した座標系を採用した。また基礎方程式を導くにあたって次のような仮定をおく。

- (1) 流れは二次元定常である。
- (2) 混合気体は理想気体の状態方程式に従う。
- (3) Soret 効果, 圧力拡散は通常の濃度勾配に依存する拡散に比べて寄与が小さいため無視しうる。
- (4) 混合気の約8割が N_2 であるため平均分子量の変化は小さく, 平均分子量の勾配による拡散は無視しうる。

このような仮定のもとで質量保存式、運動量保存式、エネルギー保存式、化学種保存式の基礎方程式を解くわけであるが、本研究で用いた火炎は熱損失を伴うものであり、損失熱量を理論的に正しく見積めることは困難である。さらに、温度分布と多くの化学種の濃度分布を数値計算により求めるには長い計算時間が必要であり、計算により求められた温度分布は損失熱量を見積らなければならないため誤差を伴う可能性が大きい。また温度分布は多くの火炎についてかなり正確に測定することができる。これらの理由から本数値計算においてはエネルギー保存式は解かずに温度分布として実測値を用いて計算を行った。したがって解くべき基礎方程式は質量保存式、運動量保存式および化学種保存式となる。

さらに本研究で対象としているような流れ場では仕切板の近傍を除いては x 方向の変化はゆるやかであり、 x 方向の粘性による運動量輸送は y 方向のそれと比べて無視できる。また y 方向には圧力が一定

であると仮定できるため、いわゆる境界層近似が適用できる。同様に x 方向の拡散による質量輸送は y 方向のそれに比べて無視する。

以上の仮定のもとに質量保存式、運動量保存式、化学種保存式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \quad \cdots(5.4-1)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}(\mu \frac{\partial u}{\partial y}) - \rho g \quad \cdots(5.4-2)$$

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y}) + M_i W_i \quad \cdots(5.4-3)$$

ここで (u, v) は (x, y) 方向の速度成分であり、 Y は質量分率を、 M, W はそれぞれ分子量、モル反応速度をあらわしており、添字 i は化学種 i をあらわしている。上式の他に補助方程式として次に示す全質量流量保存式と状態方程式を用いた。

$$\int_{y_1}^{y_2} \rho u \, dy = G = \text{一定} \quad \cdots(5.4-4)$$

$$p/p = R \cdot T / M \quad \dots (5.4-5)$$

ここで y_1, y_2 はそれぞれ側壁および対称面の y 座標をあらわしている。境界条件としては側壁面で、すべりのないことと表面反応や吸着がないことから、

$$y = y_1; u = 0, v = 0, \frac{\partial Y_i}{\partial y} = 0 \quad \dots (5.4-6)$$

とし、流路中心で場が対称である条件から

$$y = y_2; \frac{\partial u}{\partial y} = 0, v = 0, \frac{\partial Y_i}{\partial y} = 0 \quad \dots (5.4-7)$$

とした。また初期条件として $x = 0$ において燃料空気の濃度分布を Heaviside 関数で与え、速度分布は実測値を参照して平均速度 18 cm/s の放物線分布で与えた。

5.4.2 数値計算法

前項で述べた基礎方程式を差分近似して数値計算により解くわけであるが、計算は次のような手順に従って行った。

(1) 温度分布の実測値を多項式で近似し、座標の関

数として与える。

(2) 与えられた温度分布を用いて質量保存式，運動量保存式を解き，速度分布を求める。

(3) (1) で与えられた温度分布と(2)で数値計算により求められた速度分布を用いて化学種保存式を解き，各化学種の濃度分布を求める。

温度分布の実測値は $x = 2.5, 5, 10, 30, 60, 90$ mm の各断面において y 方向に 0.5 mm おきに得られている。これらの実測値を 2 次～6 次の多項式で近似し，数値計算の対象としている領域のすべての格子点に対して温度を与えた。

速度分布は質量保存式 (5.4-1) と運動量保存式 (5.4-2) を全質量流量保存式 (5.4-4) と状態方程式 (5.4-5) の 2 つの補助方程式を用いて解くことにより求める。運動量保存式の両辺を ρ で割ると次式が得られる。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mu}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - g$$

--- (5.4-8)

数値計算にあたり、まず運動量保存式の各項を次のように差分化する。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} = u_{I,J}^* \frac{u_{I,J} - u_{I-1,J}}{h} \quad \text{---(5-4-9)}$$

$$v \frac{\partial u}{\partial y} = v_{I,J}^* \frac{u_{I,J+1} - u_{I,J-1}}{2k} \quad \text{---(5-4-10)}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{u_{I,J+1} - u_{I,J-1}}{2k} \quad \text{---(5-4-11)}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{u_{I,J+1} - 2u_{I,J} + u_{I,J-1}}{k^2} \quad \text{---(5-4-12)}$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_{I,J}^* - p_{I-1,J}}{h} \quad \text{---(5-4-13)}$$

ここで I, J はそれぞれ x 方向および y 方向の格子点をあらわしており、 h, k はそれぞれ x 方向および y 方向の格子間隔をあらわしている。本数値計算においては $h = k = 0.25 \text{ mm}$ として数値計算を行った。また*印を付した量は繰り返し計算の1回前の値を示している。以上示した差分化を(5-4-8)式に施すと、運動量保存式は次のように表わされる。

$$\left[\frac{1}{2k} \left\{ v_{I,J}^* - \frac{1}{\rho_{I,J}} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{I,J} \right\} - \frac{1}{k^2} \frac{\mu_{I,J}}{\rho_{I,J}} \right] u_{I,J-1}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{u_{I,J}^*}{h} + \frac{1}{h^2} \frac{2\mu_{I,J}}{\rho_{I,J}} \right] u_{I,J} \\
& + \left[\frac{-1}{2h} \left\{ v_{I,J}^* - \frac{1}{\rho_{I,J}} \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{I,J} \right\} - \frac{1}{h^2} \frac{\mu_{I,J}}{\rho_{I,J}} \right] u_{I,J+1} \\
& = \frac{u_{I,J}^*}{h} \frac{u_{I-1,J}}{\rho_{I,J}} - \frac{1}{h} \frac{p_{I,J}^* - p_{I-1,J}}{\rho_{I,J}} - g \quad (5-4-14)
\end{aligned}$$

このようにして得られた三項方程式を消去法により解き、 x 方向の速度 u の分布を得る。またこの結果と質量保存式 (5-4-1) を用いて y 方向の速度 v の分布を得る。このようにして得られた速度分布を用いて全質量流量保存式 (5-4-4) をシンプソンの公式により積分し、相対誤差が 0.1% 以下となるまで $p_{I,J}^*$ を変化させ計算を繰り返した。また混合気の約 8割が窒素であることから、数値計算においては混合気の粘性係数として温度依存性を考慮に入れた窒素の粘性係数を用いた。

濃度分布は速度分布とほぼ同様な数値計算により求めた。まず化学種保存式 (5-4-3) の各項を次のように差分化する。

$$p u \frac{\partial Y_i}{\partial x} = (p u)_{I,J} \frac{(Y_i)_{I,J} - (Y_i)_{I-1,J}}{h} \quad \dots (5.4-15)$$

$$p v \frac{\partial Y_i}{\partial y} = (p u)_{I,J} \frac{(Y_i)_{I,J+1} - (Y_i)_{I,J-1}}{2k} \quad \dots (5.4-16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left(p D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) &= \left[p_{I,J} \left\{ \frac{(D_i)_{I,J+1} - (D_i)_{I,J-1}}{2k} \right\} \right. \\ &\quad \left. + (D_i)_{I,J} \left(\frac{p_{I,J+1} - p_{I,J-1}}{2k} \right) \right] \times \left\{ \frac{(Y_i)_{I,J+1} - (Y_i)_{I,J-1}}{2k} \right\} \\ &\quad + (p D_i)_{I,J} \left\{ \frac{(Y_i)_{I,J+1} - 2(Y_i)_{I,J} + (Y_i)_{I,J-1}}{k^2} \right\} \quad \dots (5.4-17) \end{aligned}$$

またモル反応速度 W_i は次のように線形化した。

$$W_i = F_i + S_i \times (Y_i)_{I,J} \quad \dots (5.4-18)$$

ここで F_i は化学種 i を含まない反応による化学種 i の生成項をあらわし, $S_i \times (Y_i)_{I,J}$ は化学種 i の消滅項をあらわしている。 F_i , S_i を計算する際には繰り返し計算の1回前の各化学種の濃度を用いた。また計算の収束をはやめるために (5.4-3) 式に示した各項の他に緩和項

$$p_{I,J} \{ (Y_i)_{I,J} - (Y_i)_{I,J}^* \} \quad \dots (5.4-19)$$

を含めて数値計算を行った。ここで $(Y_i)^*$ は繰り返し

し計算の1回前の値を示す。以上の差分化を施した化学種保存式は次のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{(pV)_{I,J}}{2k} - \frac{(Di)_{I,J} (p_{I,J-1} - p_{I,J+1})}{(2k)^2} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{p_{I,J} \{ (Di)_{I,J-1} - (Di)_{I,J+1} \}}{(2k)^2} - \frac{(pDi)_{I,J} (Y_i)_{I,J-1}}{k^2} \right. \\
 & \quad \left. + \left[\frac{(pU)_{I,J}}{h} - \frac{2(pDi)_{I,J}}{k^2} + p_{I,J} - M_i S_i \right] (Y_i)_{I,J} \right. \\
 & \quad \left. + \left[-\frac{(pV)_{I,J}}{k} - \frac{(Di)_{I,J} (p_{I,J-1} - p_{I,J+1})}{(2k)^2} \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \frac{p_{I,J} \{ (Di)_{I,J-1} - (Di)_{I,J+1} \}}{(2k)^2} - \frac{(pDi)_{I,J}}{k^2} \right] (Y_i)_{I,J+1} \right. \\
 & \quad \left. = \frac{(pU)_{I,J}}{h} (Y_i)_{I-1,J} + p_{I,J} (Y_i)_{I,J} + M_i F_i \quad \dots (5.4-20) \right.
 \end{aligned}$$

このようにして得られた三項方程式を消去法により解き、繰り返し計算1回当りの濃度の相対誤差が 5×10^{-4} 以下となった時点でその濃度を解とした。

計算に用いた拡散係数は混合気の約8割が N_2 であることから、MarreroとMasonにより提案された式のうち N_2 との二成分拡散係数を用い、MarreroとMasonによって取り上げられていない化学種に

については類似の化学種の拡散係数に等しい仮定した。

5・4・3 素反応および速度定数

理論計算は H , OH , O , CHO , CH_3 , CH_2O , HO_2 , CO , H_2 , CO_2 , O_2 , H_2O , CH_4 , CH_2 , HCN , NH , CN , N_2 , NO , N , の20成分について行った。用いた素反応は第3章で予混合火炎の理論計算の際に用いた51の素反応から寄与の少ない HO_2 , H_2O_2 , に関する11の素反応を除いた40の素反応を基礎にしている。

これら40の素反応は広い当量比範囲にわたる予混合火炎を対象に選び出されたものであるため、本研究のような局所当量比が広範囲にわたる拡散火炎に対しても有効であると考えられる。本研究ではこの40の素反応のうち一つの色度定数を変更したのみであり、他の39の素反応に対しては全く同じ速度定数を用いている。さらに拡散火炎においては局所

的に非常に燃料過濃な領域が生じ、その領域でNOが還元される可能性があるため、CN、NHによるNOの還元反応に関する4つの素反応を新たに追加し、計44の素反応を用いて理論計算を行った。表5・4-1に使用した44の素反応とその速度定数を示す。

表 5-4-1 素反应速度定数

$$k_f = AT^n \exp(-E/T) \quad (\text{单位: cm, K, mol, S})$$

番号	反 应	k_f		
		A	n	E
1	$\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	1.00×10^{17}	0	44310
2	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.80×10^{13}	0	2510
3	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	2.10×10^{13}	0	4550
4	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.24×10^4	3.0	4410
5	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00×10^{11}	0	0
6	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.30×10^{14}	0	1000
7	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	4.00×10^{12}	0	0
8	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{CHO} + \text{OH}$	3.00×10^{13}	0	0
9	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	2.90×10^{13}	0	370
10	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CHO} + \text{H}_2$	5.45×10^{13}	0	2250
11	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$	5.25×10^{15}	0	17620
12	$\text{CHO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	1.00×10^{14}	0	0
13	$\text{CHO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	3.00×10^{10}	1.0	0
14	$\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	3.00×10^{13}	0	0

番号	反 応	kf		
		A	n	E
15	$\text{CHO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	4.60×10^{12}	0	0
16	$\text{CHO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	2.00×10^{12}	0.5	14400
17	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51×10^7	1.3	-385
18	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	5.90×10^{15}	0	2060
19	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	2.24×10^{14}	0	8460
20	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	1.80×10^{10}	1.0	4480
21	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	6.80×10^{13}	0	9240
22	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$	9.30×10^{13}	0	10250
23	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	8.40×10^{17}	-0.46	0
24	$\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$	2.62×10^{16}	-0.84	0
25	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	3.24×10^{18}	-1.20	0
26	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	1.00×10^{15}	0	0
27	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	1.50×10^{15}	0	-500
28	$\text{O} + \text{N}_2 = \text{NO} + \text{N}$	6.63×10^{13}	0	37790
29	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	8.98×10^9	1.0	3280
30	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	4.20×10^{13}	0	0

番号	反 応	kf		
		A	n	E
31	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	3.00×10^{10}	0	17000
32	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.00×10^{10}	0.7	1010
33	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CHO} + \text{H}$	3.00×10^{13}	0	0
34	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2$	3.00×10^{13}	0	0
35	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	1.20×10^{13}	0	0
36	$\text{CH}_2 + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{NH}$	2.22×10^{12}	0	12590
37	$\text{HCN} + \text{OH} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	2.00×10^{12}	0.6	2520
38	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{NO}$	1.00×10^{14}	0	0
39	$\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	1.30×10^{13}	0	0
40	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{11}	0.5	1010
41	$\text{NH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{OH}$	1.00×10^{10}	0	0
42	$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	6.00×10^8	0.5	0
43	$\text{NH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	3.60×10^8	0.55	1900
44	$\text{CN} + \text{NO} = \text{CO} + \text{N}_2$	3.00×10^8	0	0

5・5 実験結果と理論計算結果との比較

本節においては層流拡散火炎の実験結果と計算結果の比較を行い、メタン・水素混合気を燃料とした層流拡散火炎の構造およびNO生成機構を明らかにする。

図5・5-1には $x=10\text{ mm}$ と 30 mm における x 方向の速度分布の実験結果と理論計算結果の比較を示す。図中●印は $x=10\text{ mm}$ 、○印は $x=30\text{ mm}$ における実測値をあらわしており、実線は数値計算結果をあらわしている。この図から実験結果と理論計算結果が非常によく一致しており、 $y=0$ 近傍の火炎発光帯付近の高温領域で浮力のために x 方向に加速される様子が理論計算により非常に良く予測されることを示している。このことから計算にあたっての仮定、近似および数値計算法が妥当であることがわかる。また流線についても空気側から燃料側にゆるやかな傾きで火炎面を横切るという点で実験結果と理論計算結果の良い一致が得られた。

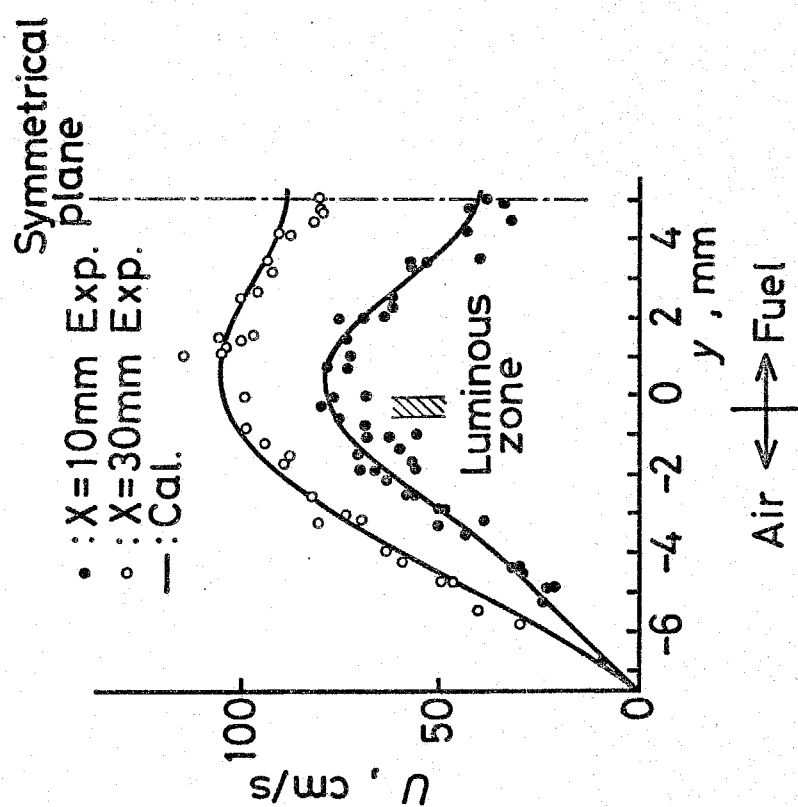


图 5.5-1

図5・5-2には $x = 10 \text{ mm}$ における安定化学種濃度分布の実測値が温度分布とともに示されており、図5・5-3には対応する理論計算結果が示されている。これらの図の比較から燃料である CH_4 、 H_2 および酸化剤である O_2 が火炎発光帯に向かって単調に減少してゆき、 $y = 0$ 近傍において CH_4 と O_2 濃度がほぼ零となること、および H_2 が CO と同様に $y = 0$ よりも酸化剤側に存在することなどが理論計算により非常によく予測できることがわかる。さらに反応生成物である H_2O 、 CO_2 が温度分布と同様に火炎発光帯近傍で最高濃度を示すことなども理論計算により予測されている。このようにこれらの図から $x = 10 \text{ mm}$ において安定化学種濃度分布の実測値と理論計算結果はおおむね良好な一致を示していることがわかる。 H_2O については全領域にわたって実測値の方が計算値よりも高い濃度を示しているが、これは理論計算において空気中に含まれている水蒸気濃度(1~2 mol%)を考慮に

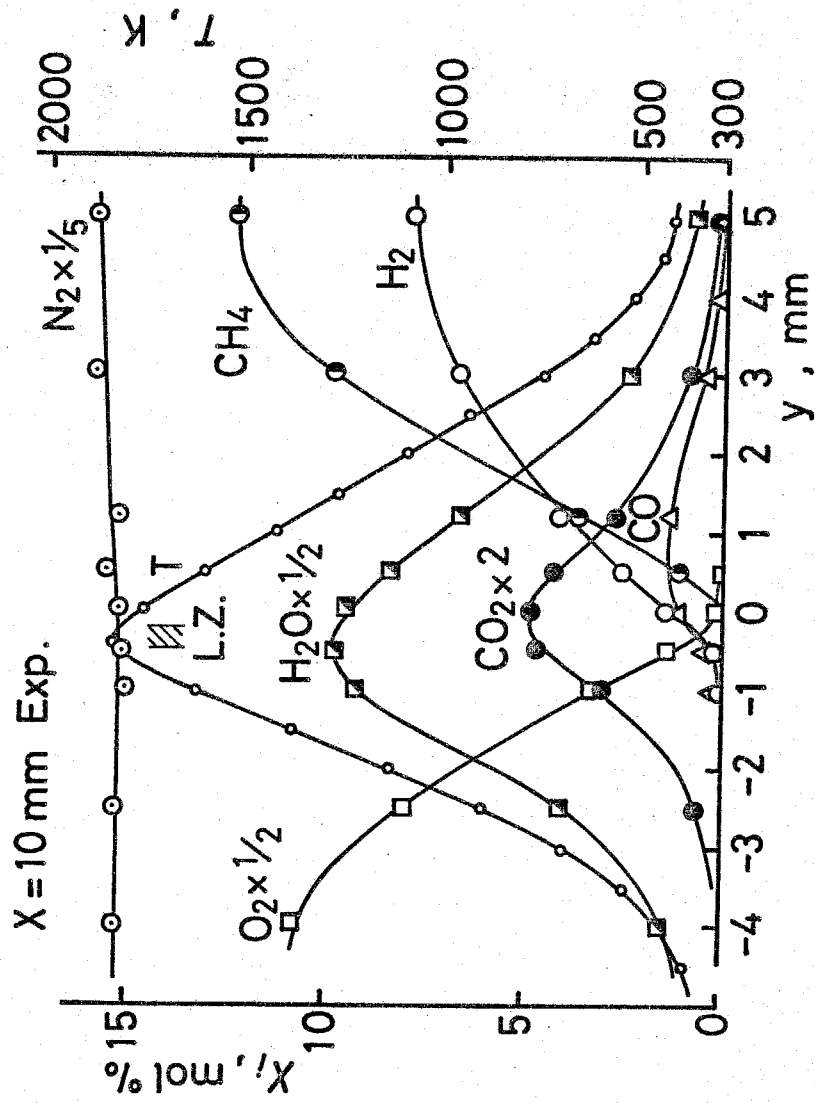


图 5.5-2

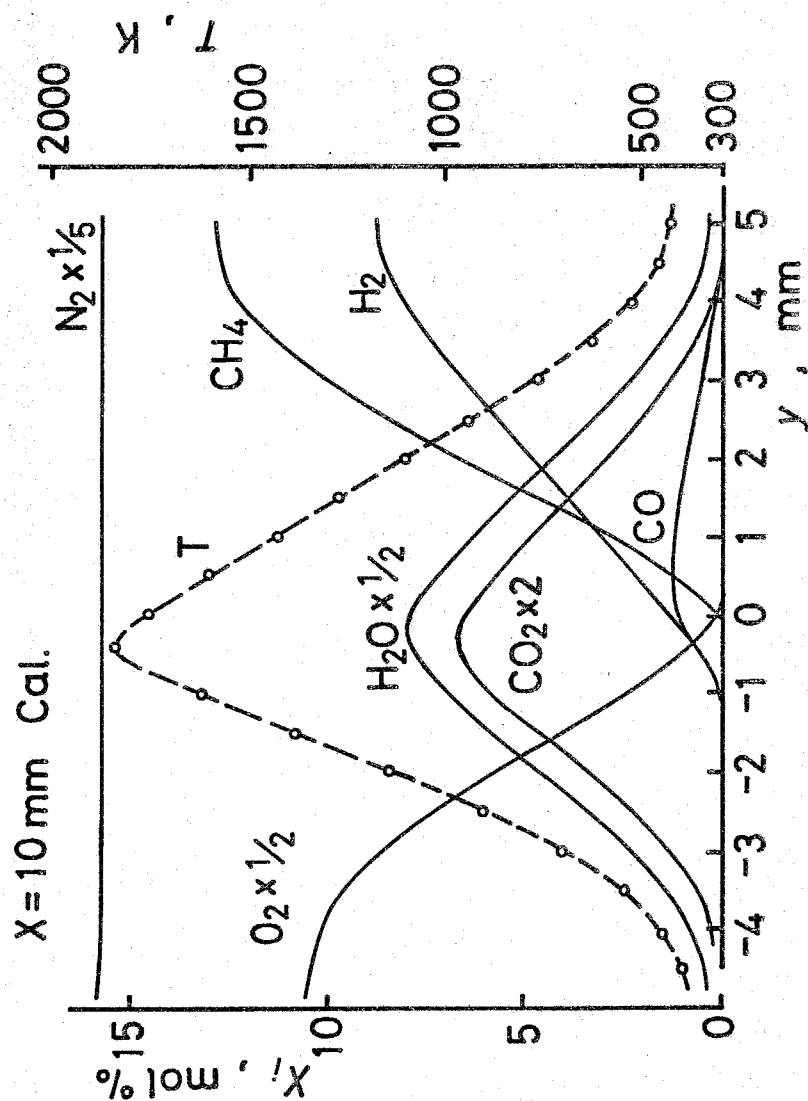


图 5.5-3

入っていないことと、 H_2O 濃度測定の際の誤差によるものと思われる。また H_2 に関しては濃度分布形状が実測値と理論計算結果でわずかに異なっているが、これは試料採取の際の選択拡散のためであると考えられる。

図 5・5-4 には $x=30\text{ mm}$ における安定化学種濃度分布の実測値が温度分布とともに示されており、図 5・5-5 には対応する理論計算結果が示されている。 $x=10\text{ mm}$ の場合と同様に燃料と酸化剤の濃度分布、温度分布、反応生成物の濃度分布など、実験結果と数値計算結果がおおむね良好な一致を示していることがわかる。

図 5・5-6 には $x=10\text{ mm}$ における NO 濃度分布の実測値と数値計算結果が実測温度分布とともに示されている。この図から NO 濃度分布は火炎発光帯近傍に最大値をもち、温度分布と相似でほぼ左右対称な形状をもつ点など、 NO 濃度分布の形状が実験結果と理論計算結果で非常に良く一致しているこ

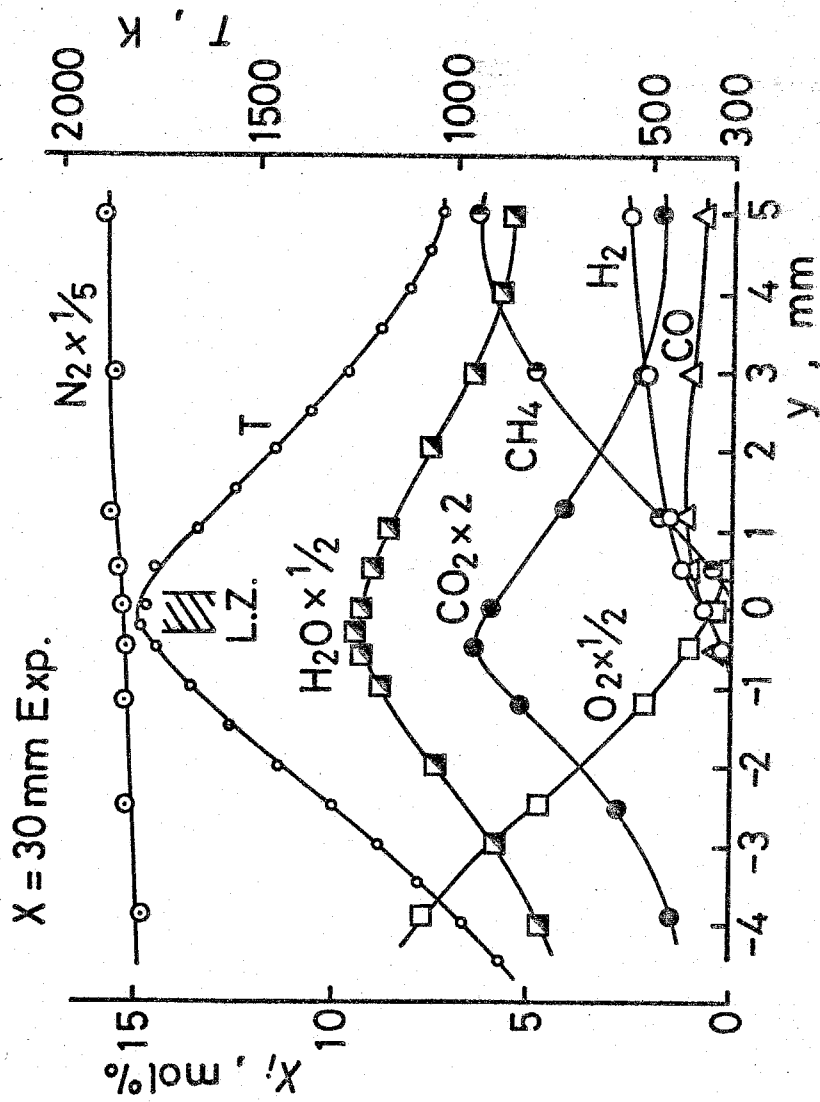


图 5.5-4

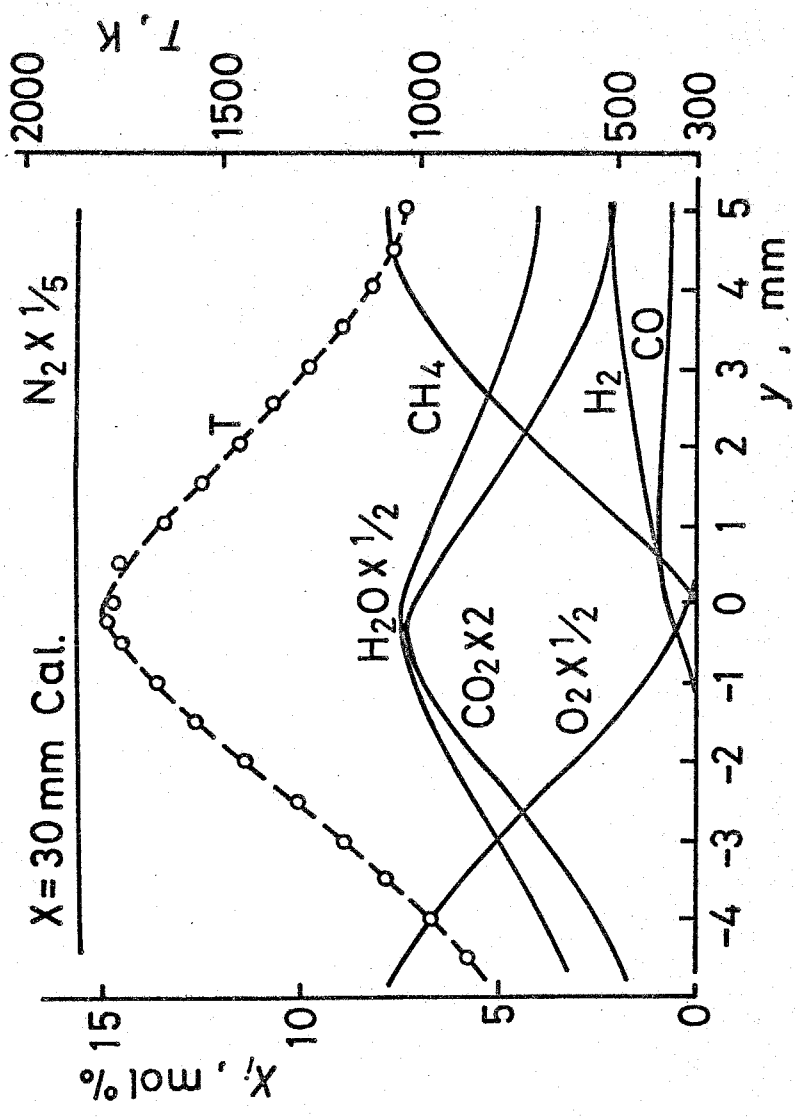


图 5.5-5

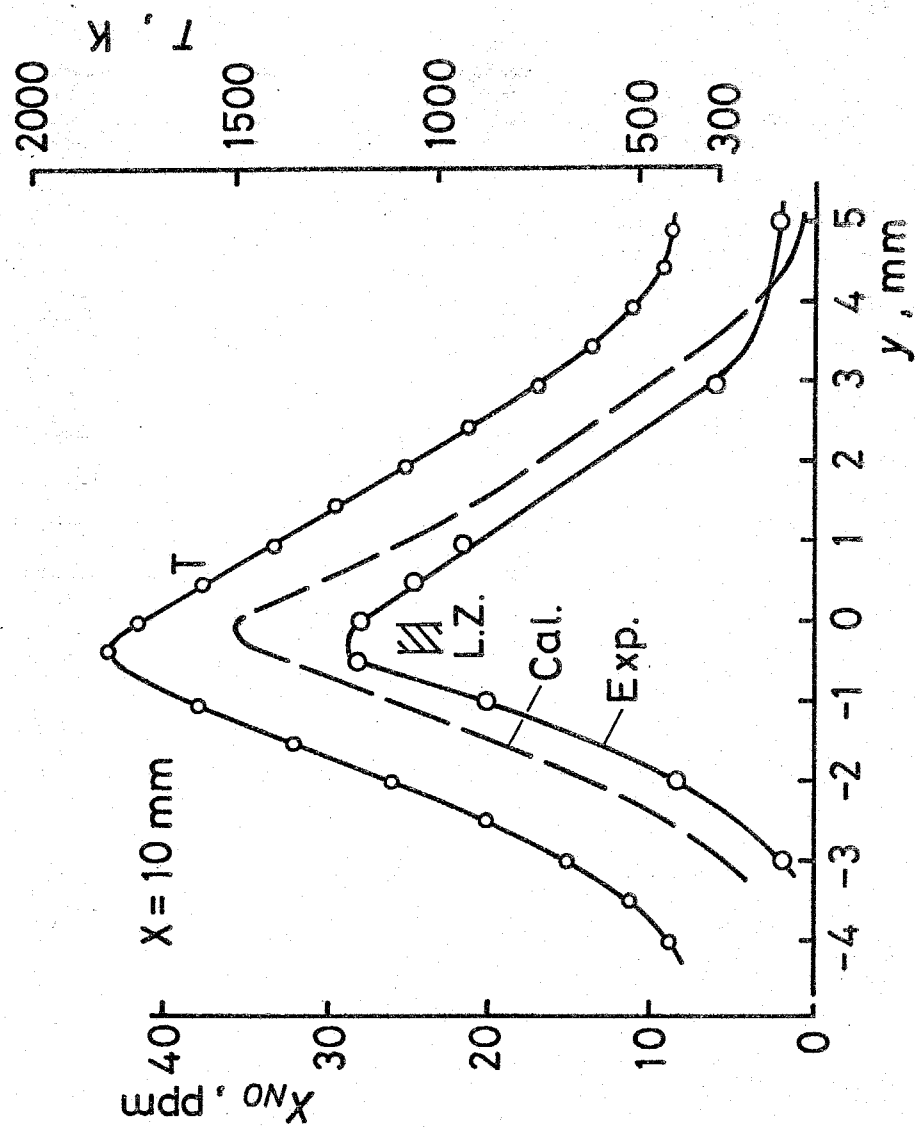
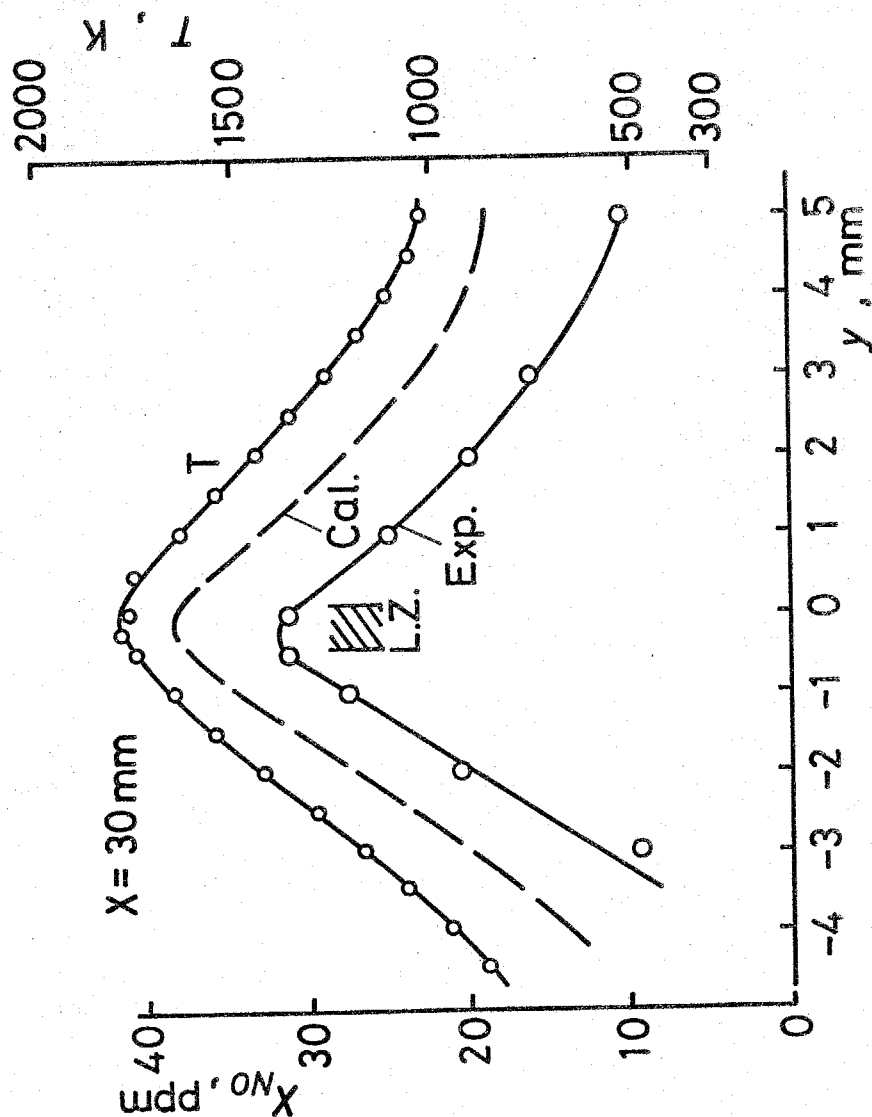


图 5.5-6

とがわかる。またNO 最高濃度の理論計算結果と実測値が25%程度の精度で一致していることがわかる。

このことは図5・5-7に示した $x=30\text{ mm}$ の場合にも成立し、分布の半値幅は $x=10\text{ mm}$ の場合に比べて広がっているが、実測値と理論計算結果の分布形状は非常に良く一致しており、NO最高濃度も理論計算結果と実験結果が約17%の精度で一致していることがわかる。このことから本理論計算に用いたNO生成機構により実際のNO生成挙動がよく予測できることがわかる。

以上、従来のBurke-Schumannのflame sheet modelや素反応群を単純化したモデルとは異なり、詳細な素反応を考慮に入れた本数値計算モデルにより、かなり良い精度で層流拡散火炎の速度分布、濃度分布を予測することができることがわかり、さらに本理論計算により層流拡散火炎におけるNO生成機構に対する精密な議論が可能であることが明らか



□ 5.5-7

となった。そこで x 一定の各断面におけるNO最高濃度が x 方向にどのように変化するかを理論計算により求めた結果を図5・5-8に示す。この図からNO最高濃度は $x=2\text{ mm}$ から急激に増加し、 $x=18\text{ mm}$ で最大となったあと、徐々に減少していることがわかる。

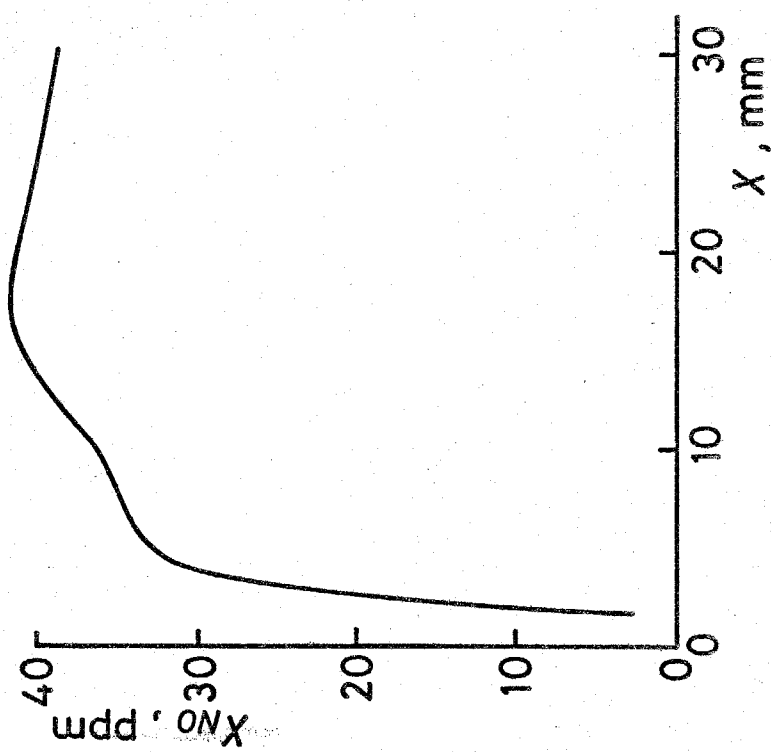


图 5.5-8

5・6 考 察

前節において説明したように、詳細な素反応を考慮に入れた本理論計算により、かなり良い精度で層流拡散火炎の速度分布、安定化学種濃度分布を予測することができることがわかり、さらに層流拡散火炎におけるNO生成機構に対する精密な議論が可能であることが明らかとなった。このようなNO生成機構をより詳細に考察するためには火炎反応帯近傍における活性基濃度分布を知る必要がある。図5・6-1, 図5・6-2 には理論計算により得られた火炎反応帯近傍における活性基濃度分布が示されている。これらの図は $x = 10 \text{ mm}$ におけるものであり、図5・6-1 から火炎発光帯のやや酸化剤よりにO, OH, Hがかなり高濃度存在することがわかる。計算されたOH基の最高濃度は $0.39 \text{ mol } \%$, H原子の最高濃度は $0.21 \text{ mol } \%$, O原子の最高濃度は $0.14 \text{ mol } \%$ である。

また図5・6-1, 図5・6-2 から火炎発光帯

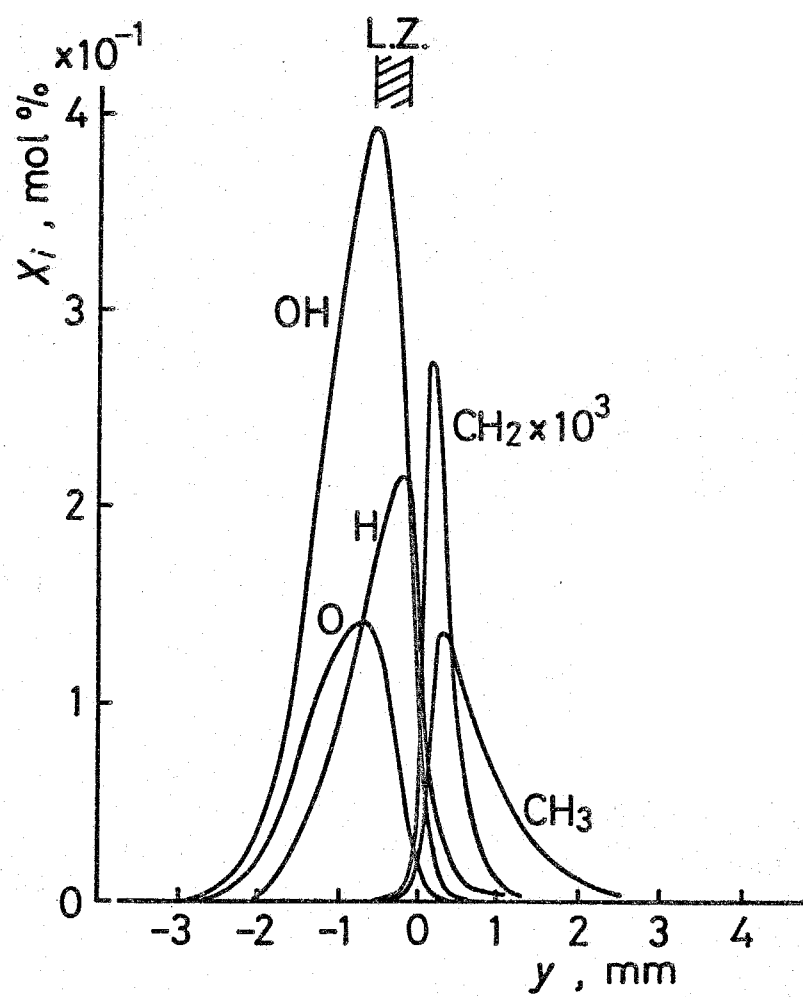


图 5.6-1

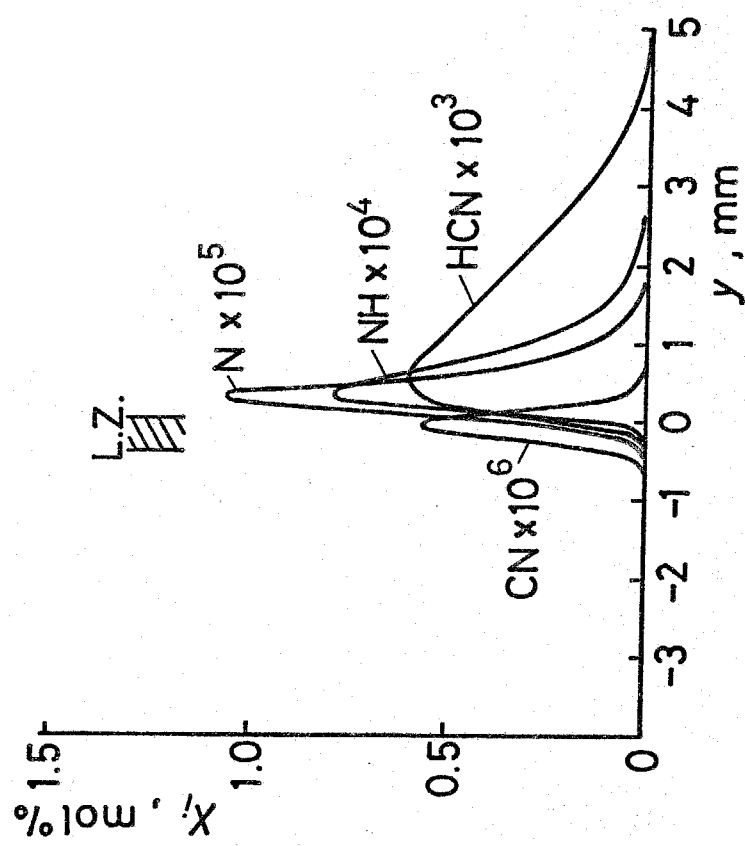


图 5.6-2

の燃料側には CH_3 , CH_2 などの CH_4 分解生成物のほかに N , NH , HCN などが存在し, これらよりもやや酸化剤側に CN が存在することがわかる。計算された HCN 最高濃度は 6 ppm, NH 最高濃度は 0.8 ppm, N 原子最高濃度は 0.1 ppm である。これらの活性基の濃度分布は安定化学種の濃度分布とあわせて層流拡散火炎の構造を端的にあらわしており, これらの活性基濃度が層流拡散火炎における NO 生成に重要な役割をはたしているものと思われる。

従来の予混合火炎における NO 生成に関する研究⁽⁵⁻⁷⁾ から, 当量比が 1 以下の比較的高温の火炎では NO 生成は拡大 Zeldovich 機構により説明できることが示され, 当量比が 1 より大きく比較的低温の火炎においては NO 生成が炭化水素分解生成物と窒素分子との反応により説明できることが第 2 章, 第 3 章において示されてきた。

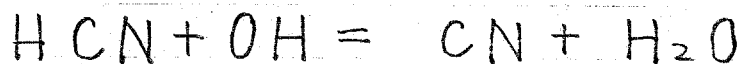
拡散火炎では反応帯近傍の局所当量比が非常な広範囲にわたっているため, 予混合火炎のように単純

に当量比によって分類することはできない。本数値計算においてはNO生成機構として拡大Zeldovich機構のほかに炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を経る次のような機構が考慮に入れられている。

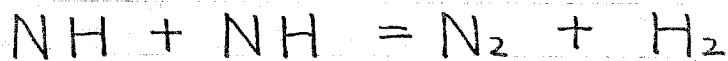
(i) 炭化水素分解生成物と窒素分子との反応



(ii) HCN, CN, Nの関与する反応



(iii) NH, Nの関与する反応



(iv) NOの生成・消滅に関与する反応





これらの反応機構のNO生成に対する寄与を明らかにするために本数値計算により求められたNO生成速度に対する各反応の寄与を局所当量比とともに図5・6-3に示す。この図は $x = 10 \text{ mm}$ の位置における各反応の寄与を素反応別NO生成速度として示したものであり、(iv)に示したNOの生成・消滅に関与する素反応のうち特に寄与の小さい(R-f)を除いた5つの素反応別生成速度を示している。このうち(R-a)の反応は前述の(ii)の経路を経て生成されたCNの酸化に関するものであり、(R-b), (R-c), (R-d)の3つの反応はよく知られた拡大Zeldovich機構である。この図からメタン・水素混合気を燃料とした層流拡散火炎におけるNO生成に対して反応(R-a)と反応(R-d)の寄与が特に大きく、また反応(R-e)により生成されたNOの一部が分解されていることが

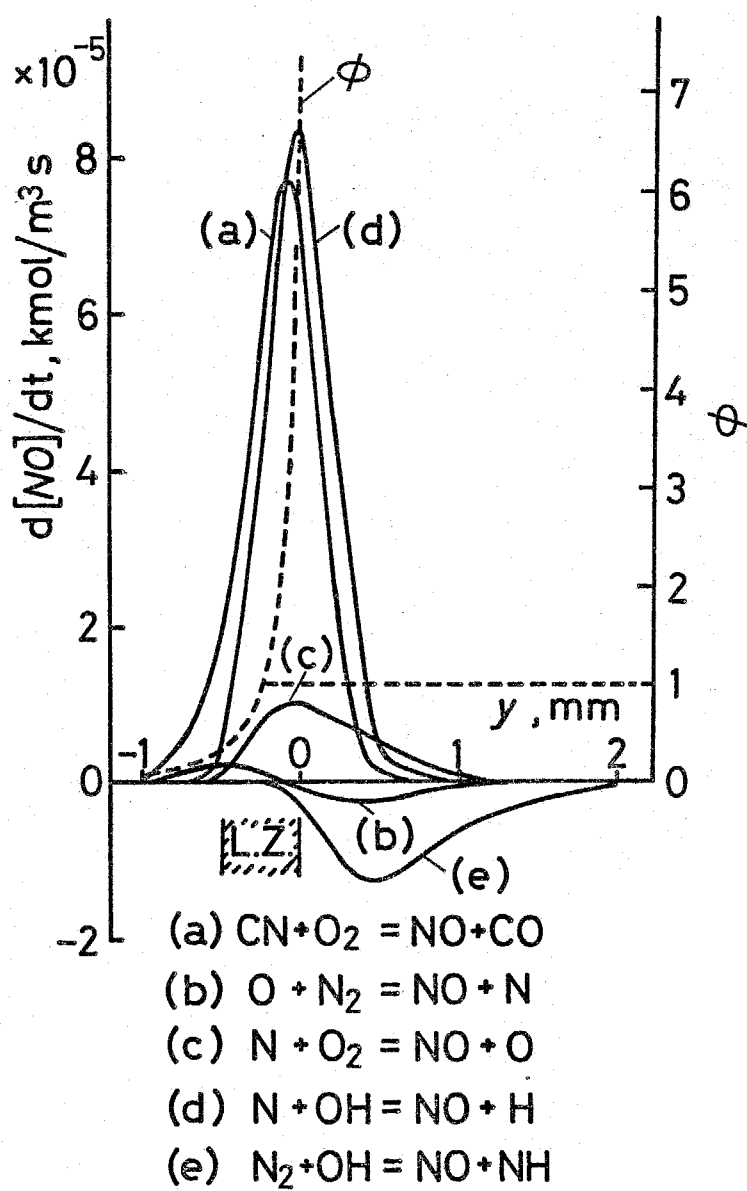


图 5.6-3

わかる。前述のように反応 (R-a) は (ii) の経路を経て生成された CN の酸化に関するものであり、また反応 (R-d) と反応 (R-c) で消費される N 原子の約 90% が (i) に示した反応で生成された NH から (iii) の経路を経て供給されている。すなわち拡大 Zeldovich 機構のうち 2 つの反応 (R-c), (R-d) は前述の (iii) の経路で生成された N の酸化に役立っており、結局このメタン・水素混合気を燃料とした拡散火炎における NO 生成は大部分が (i) を通る経路によるものであることがわかる。さらに一般の炭化水素燃料の拡散火炎においてもあまり高温でないかぎり、炭化水素の酸化分解反応により CH_2 などが生成され上述のものと同様な機構により NO が生成されるものと思われる。

5・7 本章の結論

層流拡散火炎の構造を解明し、そのNO生成機構を明らかにするために、二次元平行層流拡散火炎について実験的、理論的研究を行い、次のような結論を得た。

- (1) 二次元平行層流拡散火炎内の速度分布、温度分布、安定化学種度分布、NO濃度分布などの測定を行い、層流拡散火炎の構造を実験的に明らかにした。
- (2) 二次元平行層流拡散火炎について境界層近似を施し、詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果と安定化学種の濃度分布、速度分布の実測値との比較から、本理論計算法により実際の火炎の速度分布、濃度分布を精度よく予測できることが明らかとなった。
- (3) メタン・水素混合気を燃料とした二次元平行層流拡散火炎におけるNO生成は主として炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を経る機構による

ものであることが明らかとなった。また層流拡散
火炎内のNO最高濃度は詳細な素反応群を考慮に
入れた本理論計算により25%の精度で予測でき
ることが明らかとなった。

第 6 章

結 論

燃焼に伴い生成される環境汚染物質のうち特に未解明な点が多く残されている thermal-NO 生成機構の解明に重点を置き、予混合および拡散火炎における thermal-NO 生成に関する基礎的研究を行った。

本研究では窒素酸化物の生成機構を解明するためには実験的研究と熱流体力学に基礎を置く理論的研究との正確な比較検討が必要であると考え、このような観点から最も基礎的な場合として層流予混合一次元火炎を取り上げ、活性基の濃度測定を含む実験的研究と詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果との比較検討を行っている。

このような検討の第一段階として本論文の第2章「予混合火炎における Thermal-NO 生成に関する実験的研究」では、減圧して位置的分解能を向上させた $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$ 一次元予混合火炎に関する実験的研究を行い、次のような結論を得た。

(1) ガスクロマトグラフィーによる安定化学種の濃

度測定結果から、火炎帯後流においても安定化学種は平衡濃度に達していないことが明らかとなった。また $\phi = 1.4$ の場合、実測 O_2 濃度と平衡濃度との比は 10^4 にも達することが明らかとなった。

(2) 実測 O_2 濃度と火炎温度から計算により求められた O 原子の平衡濃度と、ESRを用いて実測した O 原子濃度との比較から、平衡濃度の $10 \sim 20$ 倍もの O 原子が火炎反応帯近傍に存在することが明らかとなった。

(3) 火炎反応帯近傍には平衡濃度をはるかに上回る O 原子が存在するが、prompt NOの生成は O 原子の超過平衡濃度とZeldovich機構では説明できないことが明らかとなった。すなわち、実測NO濃度分布から求められたNO生成速度は、実測 O 原子濃度とZeldovich機構から求められた生成速度の約100倍であり、実測濃度の100倍もの O 原子が火炎反応帯近傍に存在する可能性はない。さらに当量比の増加につれて intercept NO濃度

は増加するにもかかわらず、O原子最高濃度は減少しており、prompt NOの生成をO原子の超過平衡濃度とZeldovich機構で説明することはできない。

(4) シアニオン選択電極法を用いたHCN濃度測定結果から、HCN最高濃度は当量比の増加について増大することが明らかとなった。さらにHCN最高濃度とintercept NO濃度はほぼ比例関係にあり、prompt NO生成においてHCNを経由する反応が重要な役割をはたす可能性があることが明らかとなった。

Prompt NOの生成は火炎反応帯内の化学反応と密接に結びついており、その生成機構を解明するためには反応帯内における化学反応を考慮に入れた理論的研究が必要である。さらに実用上重要な拡散火炎におけるNO生成機構を解明するためには、炭化水素燃料と非炭化水素燃料の両者について広い温度

範囲, 当量比範囲にわたり NO の生成を説明できる反応機構を見出すことが必要である。このような観点から本論文の第3章「予混合火炎における Thermal-NO 生成に関する理論的研究」においては最も基礎的な場合として $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ および $\text{CO-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ 混合気の減圧層流予混合一次元火炎をとりあげ, 広い温度範囲, 当量比範囲にわたる NO 濃度測定結果と詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果との比較から次のような結論を得た。

(1) Peeters らの質量分析計を用いた安定成分および活性基濃度分布測定結果と本数値計算結果との比較から, メタン酸化反応に関与する素反応群およびその速度定数を明らかにした。

(2) 非炭化水素燃料である CO-H_2 予混合火炎反応帯内における NO 生成速度は当量比, 火炎最高温度によらずほぼ一定であり, メタン火炎においてみられるような急激な NO 生成は観察されない。

また, この実測された NO 生成速度は拡大 Zeldo-

vich 機構により予測されるものよりも小さな温度依存性, 当量比依存性を示すことが明らかとなった。

(3) 炭化水素燃料であるメタンの燃焼に伴って火炎反応帯内で急激なNO生成が観察される。このNO生成量は当量比には大きく依存するが、火炎最高温度に対する依存性は比較的小さい。さらに、このメタン火炎反応帯内で生成されるNOの実測濃度分布は本論文で採用した素反応群を用いた濃度分布の数値計算結果と非常によい一致を示すことが明らかとなった。

(4) メタン火炎反応帯内におけるNO濃度分布の初期の急激な勾配とその後のゆるやかな勾配との交点における濃度として定義されたintercept NO濃度は $\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$ が prompt NOの主たる生成機構であるとする本数値計算により、当量比 $\phi = 0.8$ の高温域をのぞき $\pm 25\%$ の精度で予測できることが明らかとなった。

NO生成抑制技術の一つとして燃焼装置に水または水蒸気を添加する方法があるが、 NO_x 生成に対する水または水蒸気添加の影響としては温度低下とそれにともなう拡大Zeldovich機構を經由するNO生成量の低減が知られているが、未燃混合気中に H_2O が存在することによるNO生成に対する化学動力的影響については不明な点が多く残されている。

このようなことから本論文の第4章「水蒸気添加による予混合火炎のThermal-NO生成の抑制」においては水蒸気添加のNO生成に対する化学動力的影響の解明を目的としたメタン-空気層流予混合一次元火炎に関する実験的研究、および実験条件に対応する火炎に対する理論的研究を行い、次のような結論を得た。

- (1) 火炎最高温度を一定に保ち、水蒸気添加による温度低下という物理的影響を除いた実験的研究から、火炎最高温度一定の条件のもとにおいても水

蒸気添加によりNO濃度が減少することが明らかとなった。さらに当量比が理論混合比よりも大きな場合、および水蒸気添加量が10 mol %以上の場合に水蒸気添加によるNO濃度の減少が顕著となることが明らかとなった。

(2) 水蒸気を添加し、火炎最高温度を種々に変化させた実験的研究から、火炎最高温度の増加とともにNO濃度が増加すること、および水蒸気添加量にかかわらず、NO濃度の火炎最高温度に対する依存性は変わらないことが明らかとなった。

(3) 火炎最高温度を一定に保った場合の実験結果と数値計算結果との比較から、水蒸気添加量が10 mol % 以下の場合NO濃度の水蒸気添加量に対する依存性を理論計算により予測することが可能であることが明らかとなった。

(4) メタン-空気層流予混合一次元断熱火炎に関する理論計算結果から、水蒸気添加によりH原子最高濃度はあまり変化しないが、O原子とOH基の

最高濃度は水蒸気添加量の増加とともに減少し、特にO原子最高濃度の減少が顕著であることが明らかとなった。さらに水蒸気添加によりCOとNOの濃度も減少し、特に燃料過濃火炎におけるNO濃度の減少が顕著であることが明らかとなった。また、この水蒸気添加によるNO濃度の顕著な減少は、温度低下による物理的影響と炭化水素分解生成物濃度減少という化学動力学的影響の両者によるものであることが明らかとなった。

(5) 温度分布が同一の条件のもとで水蒸気添加と N_2 添加の影響を理論的に検討した結果、水蒸気を添加した場合の方が、 N_2 添加の場合と比べて反応帯内におけるO原子濃度が低く、また火炎反応帯後流におけるOH基濃度が高いことが明らかとなった。また、水蒸気を添加した場合の方がCO、NOの濃度は低く、 CO_2 、 H_2 濃度は高いことが明らかとなった。

燃焼に伴う NO 生成機構に関し、予混合火炎についてはその生成機構はかなりよく研究されているが、実用燃焼器の多くで用いられている拡散火炎における NO 生成機構については、その生成が拡大 Zeldovich 機構によるものか、それ以外の機構によるのかさえもまだ十分明らかにされていない。層流拡散火炎の理論モデルとしては、火炎面における反応速度が無限大との仮定に基づく Burke と Schumann によるモデルが提唱され、火炎位置の予測などに用いられてきたが、このようなモデルないしは素反応群を簡略化したモデルに基づいては NO 等の環境汚染物質排出量を理論的に正しく予測することは非常に困難である。

このようなことから本論文の第5章「層流拡散火炎における Thermal-NO 生成に関する研究」においては層流拡散火炎の構造を解明し、その NO 生成機構を明らかにすることを目的として、二次元平行層流拡散火炎に関する理論的および実験的研究を行

い、次のような結論を得た。

(1) 二次元平行層流拡散火炎内の速度分布，温度分布，安定化学種濃度分布， NO 濃度分布などの測定を行い，層流拡散火炎の構造を実験的に明らかにした。

(2) 二次元平行層流拡散火炎について境界層近似を施し，詳細な素反応群を考慮に入れた理論計算結果と安定化学種の濃度分布，速度分布の実測値との比較から，本理論計算法により実際の火炎の速度分布，濃度分布を精度よく予測できることが明らかとなった。

(3) メタン・水素混合気を燃料とした二次元平行層流拡散火炎における NO 生成は主として炭化水素分解生成物と窒素分子との反応を経る機構によるものであることが明らかとなった。また層流拡散火炎内の NO 最高濃度は詳細な素反応群を考慮に入れた本理論計算により 25% の精度で予測できることが明らかとなった。

以上説明したように、予混合および拡散火炎における Thermal-NO 生成に関する基礎的研究から、従来、理論的な解明が困難であると考えられてきた反応帯近傍における NO 生成機構を、熱流体力学に基礎を置く理論的研究と実験的研究との比較から明らかにすることが可能となった。特に、 $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ 予混合減圧一次元火炎内における NO 生成機構と、平行層流拡散火炎の構造、およびその NO 生成機構の解明に関しては理論計算結果と実験結果のよい一致がみられ、熱流体力学に基礎を置く理論的研究の有用性が示された。しかし、理論的研究の基礎となる素反応に関しては N_2O や CH の関与する反応の速度定数に未解明な点が残されており、今後、このような素反応速度定数の確定が必要であると思われる。

謝 辞

昭和48年以來7年間の長きにわたり、終始変わる事のない暖かい御援助と懇切な御指導を賜わりました。森 康夫教授に深く感謝の意を表します。

また本研究を通して有意義な御討論、御助言を頂いた 豊橋技術科学大学 大竹 一友教授、本学 土方 邦天助教授に感謝いたします。

さらに本研究を円滑に遂行する上で様々な便宜をはかって下さった 姫野 修廣 助手をはじめとする 熱および熱力学講座の皆様および本論文の図面作成にお骨折りいただいた 増子 春見 技官に感謝いたします。

本研究の、実験に関する部分は熱および熱力学講座の学部学生あるいは大学院修士課程学生との共同研究であり、多くの方々の御協力を得ています。特に第2章は 半沢 正利 君、関口 峰生 君、第3章は 今村 晃 君、第4章は 嶋 哲男 君、山口 隆史 君、第5章は 井上 洋 君の協力を得たことを感謝いたします。

最後に、学部卒業研究、大学院修士課程の3年間
懇切に御指導いただいた 故 河田 治男 教授に、
感謝の念を表します。

参考文献

第1章

- (1-1) Perkins, H. C ; Air Pollution, (1974),
p. 93, McGraw-Hill.
- (1-2) 森ほか2名 ; 日本機械学会論文集, 42-357
(昭和51年), p. 1511.
- (1-3) 倉谷健治 ; 東京大学宇宙研究所報告,
11-4(A), (1975), p. 755.
- (1-4) Fenimore, C. P. ; 13th Symp. (Int.) on
Comb. , (1971), p. 373, the Comb. Inst.
- (1-5) Bowman, C. T. ; Comb. Sci. Technol. ,
3-1, (1971), p. 37.
- (1-6) Iverach, D. et al. ; 14th Symp. (Int.)
on Comb. , (1973), p. 767, the Comb. Inst.
- (1-7) Sarofim, A. F. and Pohl, J. H. , 14th Symp.
(Int.) on Comb. , (1973), p. 739, the Comb. Inst.
- (1-8) Bahr, D. W. ; Emissions from Continuous
Combustion Systems, (Cornelius, W. and

Agnew, W.G. Ed.), (1972), p. 345,
Plenum Press.

(1-9) Obert, E. ; SAE Quart. Trans., 2,
(1948), p. 53

(1-10) Müller-Dethlefs, K. and Schlader,
A.F. ; Combustion and Flame, 27,
(1976), p. 205.

(1-11) Tuteje, A.D. and Newhall, H.K. ;
Emissions from Continuous Combustion
Systems, (Cornelius, W. and Agnew,
W.G. Ed.), (1972), p. 109, Plenum Press.

(1-12) Takagi, T. et al. ; 15th Symp. (Int.)
on Comb. (1975), p. 1051, the Comb. Inst.

(1-13) Burke, S.P. and Schumann, T.E.W.,
Ind. Eng. Chem., 20-10 (1928), p. 998.

(1-14) Peeters, J. and Mahnen, G., 14th Symp.
(Int.) on Comb., (1973), p. 133, the Comb.
Inst.

第2章

- (2-1) Perkins, H. C. ; Air Pollution, (1974),
p. 93, McGraw-Hill.
- (2-2) 森ほか2名 ; 日本機械学会論文集, 42-357,
(昭和51年), p. 1511.
- (2-3) Fenimore, C. P. ; 13th Symp. (Int.) on
Comb., (1971), p. 373, the Comb. Inst.
- (2-4) Bowman, C. T., Comb. Sci. Technol.,
3-1, (1971), p. 37.
- (2-5) Hayhurst, A. N. and Kittelson, D. B. ;
Combustion and Flame, 28, (1977), p. 301.
- (2-6) 伝熱工学資料(改訂第3版) ; (1975),
p. 310, p. 313, 日本機械学会.
- (2-7) Westenberg, A. A. and De Haas, N. ;
J. Chem. Phys., 40-10, (1964), p. 3087.
- (2-8) Westenberg, A. A. and De Haas, N. ;
J. Chem. Phys., 43-5, (1965), p. 1544

- (2-9) Stull, D.R. and Prophet, H.; JANAF Thermochemical Tables, (1971), National Bureau of Standard.
- (2-10) Sarofim, A.F. and Pohl, J.H.; 14th Symp. (Int.) on Comb., (1973), p.739, The Comb. Inst.
- (2-11) Iverach, D. et al.; 14th Symp. (Int.) on Comb., (1973), p.767, the Comb. Inst.

第3章

- (3-1) Peeters, J. and Mahnen, G., 14th Symp. (Int.) on Comb., (1973), p.133, the Comb. Inst.
- (3-2) Marrero, T.R. and Mason, E.A.; J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, (1972), p.3
- (3-3) Miyauchi, T. ほか2名, 16th Symp. (Int.) on Comb., (1977), p.1073, the Comb. Inst.
- (3-4) Stull, D.R. and Prophet, H.; JANAF

Thermochemical Tables, (1971), National Bureau of Standard.

(3-5) 倉谷健治 ; 東京大学宇宙航空研究所報告, 11-4 (A), (1975), p. 755.

(3-6) Fristrom, R.M. et al ; J. Phys. Chem., 64, (1960), p. 1386.

(3-7) Peeters, J. and Mahnen, G. ; 14th Symp. (Int.) on Comb., (1977), p. 1073, the Comb. Inst.

(3-8) Bowman, C. T. ; 15th Symp. (Int.) on Comb., (1973), p. 133, The Comb. Inst.

(3-9) Peeters, J. and Vinckier, C. ; 15th Symp. (Int.) on Comb., (1973), p. 969 the Comb. Inst.

(3-10) 森 ほか2名 ; 日本機械学会論文集, 42-357, (昭和51年), p. 1511.

(3-11) malte, P. C. and Pratt, D. T. ; 15th Symp. (Int.) on Comb., (1975), p. 1061,

the Comb. Inst.

- (3-12) Baulch, D. L. et al ; Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, (1973), p. 89, Butterworths.
- (3-13) Malte, P. C. and Pratt, D. T. ; Comb. Sci. Technol., 9, 5-6, (1974), p. 221.
- (3-14) Blauwens, J. ほか2名, 16th Symp. (Int.) on Comb., (1977), p. 1055, the Comb. Inst.

第4章

- (4-1) Dryer, F. L. ; 16th Symp. (Int.) on Comb., (1977), p. 279, the Comb. Inst.
- (4-2) Bahr, D. W. ; Emissions from Continuous Combustion Systems, (Cornelius, W. and Agnew, W. G. Ed.), (1972), p. 345
Plenum Press
- (4-3) Obert, E. ; SAE Quart. Trans., 2, (1948), p. 53.

- (4-4) Müller - Dethlefs, K.: and Schlader, A. F., Combustion and Flame, 27, (1976), p. 205
- (4-5) Sano, T.; Transport Properties of Burned Gas Mixture, ISAS Report No. 504, (1974), Tokyo University.
- (4-6) Stull, D.R. and Prophet, H.; JANAF Thermochemical Tables, (1971), National Bureau of Standard.
- (4-7) Marrero, T. R. and Mason, E.A.; J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, (1972), p. 3.
- (4-8) Spalding, D.B. and Stephenson, P.L.; Proc. Roy. Soc. (London) A 324, (1971), p. 315.

第5章

- (5-1) Fenimore, C.P.; 13th Symp. (Int.) on Comb., (1971), p. 373, the Comb. Inst.

- (5-2) Sarofim, A.F. and Pöhl, J. H. ; 14th Symp. (Int.) on Comb. , (1973), p.739, the Comb. Inst.
- (5-3) Miyauchi, T. , et al ; 16th Symp. (Int.) on Comb. , (1977), p.1073, the Comb. Inst.
- (5-4) Blauwens, J. et al. ; 16th Symp. (Int.) on Comb. , (1977), p.1055, the Comb. Inst.
- (5-5) Burke, S. P. and Schumann, T. E. W. ; Ind. Eng. Chem. , 20-10 (1928), p.998.
- (5-6) Marrero, T. R. and Mason, E. A. ; J. Phys. Chem. Ref, Data , 1 , (1972), p.3.
- (5-7) 森ほか2名 ; 日本機械学会論文集, 42-357, (昭和51年), p.1511

付 録

A. 層流予混合一次元火炎計算プログラム

FORTRAN

SOURCE LISTING

TOKODAI CENTER

SOURCE STATEMENT

```

C      NO FORMATION IN THE METHANE-AIR FLAME
C      H,OH,O,CHO,CH3,N,NO,CO,H2,CO2,O2,H2O,CH4,CH2,CHN,HN,CN,CH2O,H2O,N2
C      ,T
      DIMENSION ALKPC(20,10),OMEG(100),AN(100,50),TT(100),ALKP(30),AKPE(
130),AKPI(40),AKF(100,40),AKB(100,40),AMDBR(100,50),DMDN(100,30),RO
2U(100),AMM(100),AA(100,100),SIJ(100),ANN(100,50),Y(100,50),X(100)
      READ(5,1100) ((ALKPC(I,J),I=1,14),J=1,17)
1100  FORMAT(6F13.0)
      READ(5,1102) NMESH,NREP,DMESH,DTIME
1102  FORMAT(2I10,2F12.0)
      READ(5,1106) PCH
1106  FORMAT(F10.0)
      DO 10 I=1,NMESH
        OMEG(I)=(FLOAT(I)-1.0)*DMESH
        OMEGS=10.0*OMEG(I)**3-15.0*OMEG(I)**4+6.0*OMEG(I)**5
        DO 12 J=1,9
          12  AN(I,J)=0.0
          DO 8 J=14,19
            8  AN(I,J)=0.0
            AN(I,10)=3.6851E-3*(1.0-OMEGS)
            AN(I,11)=8.3762E-3*OMEGS
            AN(I,12)=8.3762E-3*(1.0-OMEGS)
            AN(I,13)=3.6851E-3*OMEGS
            AN(I,20)=(1.0-AN(I,10)*44.0-AN(I,11)*32.0-AN(I,12)*18.0-AN(I,13)*1
16.0)/28.0
          10  CONTINUE
          READ(5,1104) (AN(I,21),I=1,NMESH)
1104  FORMAT(8F10.0)
          PSIH=0.0
          PSIC=0.50790E-4
          AMMOD=-5.26E-2
          DO 16 J=1,NMESH
            TT(J)=AN(J,21)/1000.0
            IF(TT(J).GE.0.85)GO TO 100
            DO 18 K=1,17
              ALKP(K)=ALKPC(1,K)+ALKPC(2,K)*TT(J)+ALKPC(3,K)*TT(J)**2+ALKPC(4,K)
1*TT(J)**3+ALKPC(5,K)*TT(J)**4+ALKPC(6,K)*TT(J)**5+ALKPC(7,K)*TT(J)
2**6
            18  AKPE(K)=10.0**ALKP(K)
            GO TO 102
100  DO 20 L=1,17
          ALKP(L)=ALKPC(8,L)+ALKPC(9,L)*TT(J)+ALKPC(10,L)*TT(J)**2+ALKPC(11,
1L)*TT(J)**3+ALKPC(12,L)*TT(J)**4+ALKPC(13,L)*TT(J)**5+ALKPC(14,L)*
2TT(J)**6
          20  AKPE(L)=10.0**ALKP(L)
102  AKPI(1)=AKPE(2)*AKPE(3)/AKPE(1)*AN(J,21)/0.0121867467
      AKPI(2)=AKPE(2)*AKPE(5)/AKPE(1)/AKPE(4)
      AKPI(3)=AKPE(2)*AKPE(4)/AKPE(1)/AKPE(6)
      AKPI(4)=AKPE(2)/AKPE(1)/AKPE(3)
      AKPI(5)=AKPE(2)/AKPE(9)/AKPE(4)
      AKPI(6)=AKPE(2)*AKPE(6)/AKPE(9)/AKPE(3)

```

```

AKPI(7)=AKPE(8)*AKPE(5)/AKPE(7)/AKPE(4)
AKPI(8)=AKPE(3)*AKPE(8)/AKPE(7)*AN(J,21)/0.0121867467
AKPI(18)=AKPE(2)*AKPE(3)/AKPE(12)
AKPI(19)=AKPE(2)*AKPE(4)/AKPE(12)/AKPE(5)
AKPI(20)=AKPE(12)/AKPE(13)/AKPE(14)
AKPI(21)=AKPE(13)*AKPE(4)/AKPE(15)/AKPE(5)
AKPI(22)=AKPE(15)/AKPE(8)/AKPE(16)
IF(AKPE(17).EQ.0.0) AKPE(17)=1.0E-77
AKPI(23)=AKPE(14)*AKPE(4)/AKPE(17)/AKPE(5)
AKPI(24)=AKPE(2)*AKPE(4)/AKPE(9)
AKPI(25)=AKPE(9)*AKPE(6)/AKPE(7)/AKPE(4)
AKPI(28)=AKPE(9)/AKPE(8)/AN(J,21)*0.0121867467
AKPI(29)=AKPE(7)*AKPE(6)/AKPE(8)/AKPE(4)
AKPI(30)=AKPE(7)*AKPE(3)/AKPE(8)
AKPI(31)=AKPE(7)/AKPE(8)/AKPE(10)
AKPI(32)=AKPE(8)*AKPE(6)/AKPE(11)*0.0121867467/AN(J,21)
RAN21=1.986*AN(J,21)
AKF(J,1)=1.0E17*EXP(-88000.0/RAN21)
AKB(J,1)=AKF(J,1)/AKPI(1)
AKF(J,2)=2.8E13*EXP(-4975.0/RAN21)
AKB(J,2)=AKF(J,2)/AKPI(2)
AKF(J,3)=2.1E13*EXP(-9040.0/RAN21)
AKB(J,3)=AKF(J,3)/AKPI(3)
AKF(J,4)=2.24E4*AN(J,21)**3.0*EXP(-8750.0/RAN21)
AKB(J,4)=AKF(J,4)/AKPI(4)
AKF(J,5)=1.0E11
AKB(J,5)=AKF(J,5)*AKPI(5)
AKF(J,6)=1.0E14
AKB(J,6)=AKF(J,6)*AKPI(6)
AKF(J,7)=4.6E12
AKB(J,7)=AKF(J,7)/AKPI(7)
AKF(J,8)=2.0E12*AN(J,21)**0.5*EXP(-28600.0/RAN21)
AKB(J,8)=AKF(J,8)/AKPI(8)
AKF(J,9)=5.6E11*EXP(-1080.0/RAN21)
AKB(J,9)=1.13E14*EXP(-25120.0/RAN21)
AKF(J,10)=2.24E14*EXP(-16800.0/RAN21)
AKB(J,10)=1.3E13
AKF(J,11)=1.74E13*EXP(-9450.0/RAN21)
AKB(J,11)=7.33E12*EXP(-7300.0/RAN21)
AKF(J,12)=5.75E13*EXP(-18000.0/RAN21)
AKB(J,12)=5.75E12*EXP(-780.0/RAN21)
AKF(J,13)=8.41E13*EXP(-20100.0/RAN21)
AKB(J,13)=2.19E13*EXP(-5150.0/RAN21)
AKF(J,14)=8.40E17*AN(J,21)**(-0.46)
XY=118540.0/RAN21
IF(XY.GE.77.0) GO TO 11
AKB(J,14)=3.52E17*EXP(-XY)
GO TO 13
11 AKB(J,14)=0.0
13 AKF(J,15)=6.63E13*EXP(-75050.0/RAN21)
AKB(J,15)=1.55E13
AKF(J,16)=8.98E9*AN(J,21)*EXP(-6520.0/RAN21)
AKB(J,16)=1.95E9*AN(J,21)*EXP(-38440.0/RAN21)
AKF(J,17)=4.2E13
AKB(J,17)=1.2E14*EXP(-48480.0/RAN21)
AKF(J,18)=2.0E11*AN(J,21)**0.7*EXP(-3000.0/RAN21)
AKB(J,18)=AKF(J,18)*AKPI(18)
AKF(J,19)=6.0E10*AN(J,21)**0.7*EXP(-2000.0/RAN21)
AKB(J,19)=AKF(J,19)*AKPI(19)
AKF(J,20)=5.23E12*EXP(-25000.0/RAN21)*1.24*0.343
AKB(J,20)=AKF(J,20)*AKPI(20)
AKF(J,21)=2.0E12*AN(J,21)**0.6*EXP(-5000.0/RAN21)
AKB(J,21)=AKF(J,21)*AKPI(21)
AKF(J,22)=1.0E14
AKB(J,22)=AKF(J,22)*AKPI(22)
AKF(J,23)=5.0E11*AN(J,21)**0.5*EXP(-2000.0/RAN21)

```

```

AKB(J,23)=AKF(J,23)*AKPI(23)
AKF(J,24)=4.0E12
AKB(J,24)=AKF(J,24)*AKPI(24)
AKF(J,25)=1.0E14*EXP(-5300.0/RAN21)
AKB(J,25)=AKF(J,25)*AKPI(25)
AKF(J,26)=2.9E13*EXP(-740.0/RAN21)
AKB(J,26)=8.69E12*EXP(-43320.0/RAN21)
AKF(J,27)=5.45E13*EXP(-4470.0/RAN21)
AKB(J,27)=3.51E12*EXP(-31760.0/RAN21)
AKF(J,28)=2.1E15*EXP(-35000.0/RAN21)
AKB(J,28)=AKF(J,28)*AKPI(28)
AKF(J,29)=1.0E14
AKB(J,29)=AKF(J,29)*AKPI(29)
AKF(J,30)=3.0E10*AN(J,21)
AKB(J,30)=AKF(J,30)*AKPI(30)
AKF(J,31)=1.0E14*EXP(-6800.0/RAN21)
AKB(J,31)=AKF(J,31)*AKPI(31)
AKF(J,32)=5.9E15*EXP(-4090.0/RAN21)
AKB(J,32)=AKF(J,32)*AKPI(32)
AKF(J,33)=2.62E16*AN(J,21)**(-0.84)
AKB(J,33)=1.78E18/AN(J,21)*EXP(-117960.0/RAN21)
AKF(J,34)=3.24E18*AN(J,21)**(-1.20)
AKB(J,34)=2.23E12*AN(J,21)**0.5*EXP(-92600.0/RAN21)
AKF(J,35)=2.5E14*EXP(-1900.0/RAN21)
AKB(J,35)=1.71E13*EXP(-40460.0/RAN21)
AKF(J,36)=1.5E15*EXP(990.0/RAN21)
AKB(J,36)=2.19E15*EXP(-45790.0/RAN21)
16 CONTINUE
DO 22 J=1,NMESH
  ANS=0.0
  DO 24 K=1,20
    24 ANS=ANS+AN(J,K)
    AMM(J)=1.0/ANS
    ROU(J)=1.01325E6*AMM(J)/8.31436E7/AN(J,21)*PCH/760.0
    RA=AKF(J,1)*AN(J,13)*ROU(J)*ROU(J)/AMM(J)
    RN=-AKB(J,14)*AN(J,12)*ROU(J)*ROU(J)/AMM(J)
    RI1=-AKB(J,32)*AN(J,10)*ROU(J)*ROU(J)/AMM(J)
    RJ1=-AKB(J,33)*AN(J,11)*ROU(J)*ROU(J)/AMM(J)
    RB=0.0;RC=0.0;RD=0.0;RE=0.0;RF=0.0;RG=0.0;RH=0.0;RI=0.0;RJ=0.0;RK=
10.0;RL=0.0;RM=0.0;RQ=0.0;RP=0.0;RQ=0.0;RR=0.0;RS=0.0;RT=0.0;RU=0.0
1;RV=0.0;RW=0.0
    AMDBR(J,1)=(RA-RD+RH+RI-RJ+RK-RM-RN+RQ-RR)/ROU(J)
    AMDBR(J,2)=(-RB+RC-RG-RI+RJ+RK+2.0*RL+RM-RN-RQ-RS-RU-RW)/ROU(J)
    AMDBR(J,3)=(-RC-RF+RJ-RK-RL-RQ+RP)/ROU(J)
    AMDBR(J,4)=(RE+RF-RG-RH)/ROU(J)
    AMDBR(J,5)=(RA+RB+RC+RD-RE-RF-RK-RS)/ROU(J)
    AMDBR(J,6)=(RD-RP+RQ+RW)/ROU(J)
    AMDBR(J,7)=(RD+RP+RQ+RV)/ROU(J)
    AMDBR(J,8)=(RG+RH-RI+RV)/ROU(J)
    AMDBR(J,9)=(RD+RF-RK+RM+RR)/ROU(J)
    AMDBR(J,10)=(RI+RI1)/ROU(J)
    AMDBR(J,11)=(-RE-RJ-RP-RV+RJ1)/ROU(J)
    AMDBR(J,12)=(RB+RE+RG-RL-RM+RN+RS+RU+RW)/ROU(J)
    AMDBR(J,13)=(-RA-RB-RC-RD)/ROU(J)
    AMDBR(J,14)=(RR+RS-RT)/ROU(J)
    AMDBR(J,15)=(RT-RU)/ROU(J)
    AMDBR(J,16)=(RT-RW)/ROU(J)
    AMDBR(J,17)=(RU-RV)/ROU(J)
    AMDBR(J,18)=0.0
    AMDBR(J,19)=0.0
22 CONTINUE
AMCDD=-1.3246E-2
AMHDD=AMCDD
TIME=0.0
DO 21 K=1,NMESH
  Y(K,1)=AN(K,1)*AMM(K)

```

```

Y(K,2)=AN(K,2)*AMM(K)
Y(K,3)=AN(K,3)*AMM(K)
Y(K,4)=AN(K,4)*AMM(K)
Y(K,5)=AN(K,5)*AMM(K)
Y(K,6)=AN(K,6)*AMM(K)
Y(K,7)=AN(K,7)*AMM(K)
Y(K,8)=AN(K,8)*AMM(K)
Y(K,9)=AN(K,9)*AMM(K)
Y(K,10)=AN(K,10)*AMM(K)
Y(K,11)=AN(K,11)*AMM(K)
Y(K,12)=AN(K,12)*AMM(K)
Y(K,13)=AN(K,13)*AMM(K)
Y(K,14)=AN(K,14)*AMM(K)
Y(K,15)=AN(K,15)*AMM(K)
Y(K,16)=AN(K,16)*AMM(K)
Y(K,17)=AN(K,17)*AMM(K)
Y(K,18)=AN(K,18)*AMM(K)
Y(K,19)=AN(K,19)*AMM(K)
Y(K,20)=AN(K,20)*AMM(K)
21 CONTINUE
X(1)=0.0
FS=(PSIC-PSIH)/ROU(1)
DO 23 K=2,NMESH
FS=FS+(PSIC-PSIH)/ROU(K)
X(K)=FS*DMESH/2.0
FS=FS+(PSIC-PSIH)/ROU(K)
23 CONTINUE
WRITE(6,1000) TIME,AMCDD,AMHDD,AMMDD
1000 FORMAT(1H0,4E15.7/)
DO 99 K=1,NMESH
WRITE(6,1001) X(K),Y(K,1),Y(K,2),Y(K,3),Y(K,4),Y(K,5),Y(K,6),Y(K,
17),Y(K,8),Y(K,9),Y(K,10),Y(K,11),Y(K,12),Y(K,13),Y(K,14),Y(K,15),
Y(K,16),Y(K,17),Y(K,18),Y(K,19),Y(K,20),AN(K,21)
1001 FORMAT(1H,8E15.7)
99 CONTINUE
DO 14 I=1,NREP
104 DPST=PSIC-PSIH
A=AMHDD/DPST
B=(AMCDD-AMHDD)/DPST
C=2.11E-7/DPST/DPST*PCH/760.0
S=DTIME/2.0/DMESH
R=DTIME/DMESH/DMESH
DO 26 J=1,20
IF(J.EQ.20)GO TO 106
DO 28 K=1,NMESH
GO TO (108,110,112,114,116,118,120,122,124,126,128,130,132,150,152
1,154,156,158,160),J
108 DMDN(K,1)=-AKB(K,1)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,4)*A
1N(K,13)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,8)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
2-AKB(K,9)*AN(K,10)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,10)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)-
3AKB(K,11)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,13)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-A
4KF(K,14)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKB(K,17)*AN(K,7)*ROU
5(K)*ROU(K)-AKF(K,18)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)
6-AKF(K,27)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)
7
-AKF(K,30)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-2.0*AKF(K,34)*AN(K,1
8)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,35)*AN(K,19)*ROU(K)*ROU(K)-AKF
9(K,36)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKB(K,6)*AN(K,18)*ROU(
1K)*ROU(K)
GO TO 28
110 DMDN(K,2)=-AKF(K,2)*AN(K,13)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,3)*AN(K,5)*ROU(K)
1*ROU(K)-AKF(K,7)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,9)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU
2(K)-AKB(K,10)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,11)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
3)-2.0*AKB(K,12)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,13)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU
4(K)-AKF(K,14)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,17)*AN(K,6
5)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,19)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,21)*AN(K,15)
1*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,23)*AN(K,16)*ROU(K)*ROU(K)

```

```

2-AKF(K,24)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,25)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-A
3KF(K,26)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,29)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)-2.
40*AKB(K,35)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,5)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)
GO TO 28
112 DMDN(K,3)=-AKF(K,3)*AN(K,13)*ROU(K)*ROU(K)
1 -AKB(K,10)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,11)*AN(K,9)*ROU(K)*R
2OU(K)-AKF(K,12)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,15)*AN(K,20)*ROU(K)*R
3OU(K)-AKB(K,16)*AN(K,7)*ROU(K)*ROU(K)
4-AKF(K,25)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,29)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-
5AKF(K,32)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-2.0*AKF(K,33)*AN(K,3
6)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,6)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)
GO TO 28
114 DMDN(K,4)=
1 -AKF(K,7)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,8)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(
2K)
3-AKB(K,25)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,26)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-
4AKB(K,27)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K) -AK
5F(K,29)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,30)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(
6K,31)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
GO TO 28
116 DMDN(K,5)=-AKB(K,1)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKB(K,2)*A
1N(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,3)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,4)*AN(K
2,9)*ROU(K)*ROU(K)
3 -AKF(K,18)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,19)*AN(K,2)*R
1OU(K)*ROU(K)
2-AKF(K,24)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,5)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)-A
3KF(K,6)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
GO TO 28
118 DMDN(K,6)=-AKB(K,15)*AN(K,7)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,16)*AN(K,11)*ROU(
1K)*ROU(K)-AKF(K,17)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,23)*AN(K,12)*ROU(K
1)*ROU(K)
GO TO 28
120 DMDN(K,7)=-AKB(K,15)*AN(K,6)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,16)*AN(K,3)*ROU(K
1)*ROU(K)-AKB(K,17)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,22)*AN(K,8)*ROU(K)*
1ROU(K)
GO TO 28
122 DMDN(K,8)=-AKB(K,7)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,8)*AN(K,1)*ROU(K)
1*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,9)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,22)*AN(
1K,7)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,28)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
2-AKB(K,29)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,30)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)-A
3KB(K,31)*AN(K,19)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,32)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)*RO
4U(K)/AMM(K)
GO TO 28
124 DMDN(K,9)=-AKB(K,4)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)
1 -AKF(K,11)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,13)*AN(K,2)*ROU(K)*RO
2U(K)-AKB(K,18)*AN(K,14)*ROU(K)*ROU(K)
3-AKB(K,24)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,27)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-
4AKB(K,30)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,34)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
5-AKB(K,28)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
GO TO 28
126 DMDN(K,10)=-AKB(K,9)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
1-AKB(K,32)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
GO TO 28
128 DMDN(K,11)=
1)*ROU(K)-AKF(K,16)*AN(K,6)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,22)*AN(K,17)*ROU(K)
1*ROU(K)
2-AKF(K,31)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,33)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AK
3F(K,36)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,5)*AN(K,5)*ROU(K
4)*ROU(K)
GO TO 28
130 DMDN(K,12)=-AKB(K,2)*AN(K,5)*ROU(K)*ROU(K)
1 -AKB(K,7)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,12)*AN(K,3)*ROU(K)*RO
2U(K)-AKF(K,13)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,14)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K
3)-AKB(K,19)*AN(K,14)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,21)*AN(K,17)*ROU(K)*ROU(K
1)-AKB(K,23)*AN(K,6)*ROU(K)*ROU(K)
2-AKB(K,26)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)

```

```

      GU TO 28
132 DMDN(K,13)=-AKF(K,1)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)-AKF(K,2)*AN(K,2)*ROU(K)*
      1ROU(K)-AKF(K,3)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,4)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(
      2K)
      GU TO 28
150 DMDN(K,14)=-AKB(K,18)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,19)*AN(K,12)*ROU
      1(K)*ROU(K)-AKF(K,20)*AN(K,20)*ROU(K)*ROU(K)
      GU TO 28
152 DMDN(K,15)=-AKB(K,20)*AN(K,16)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,21)*AN(K,2)*ROU
      1(K)*ROU(K)
      GU TO 28
154 DMDN(K,16)=-AKB(K,20)*AN(K,15)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,23)*AN(K,2)*ROU
      1(K)*ROU(K)
      GU TO 28
156 DMDN(K,17)=-AKB(K,21)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,22)*AN(K,11)*RO
      1U(K)*ROU(K)
      GU TO 28
158 DMDN(K,18)=-AKB(K,5)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKB(K,6)*AN(K,1)*ROU(K)
      1*ROU(K)-AKB(K,24)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,25)*AN(K,3)*ROU(K)*R
      2OU(K)-AKF(K,26)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,27)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU
      3(K)-AKF(K,28)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      GU TO 28
160 DMDN(K,19)=-AKB(K,31)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)-AKF(K,35)*AN(K,1)*ROU(
      1K)*ROU(K)-AKB(K,36)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
28 CONTINUE
   DO 30 K=2,NMESH-1
      IF(K,NE,2) GO TO 134
      AA(K,K)=-2.0*(1.0+C*R-DMDN(K,J)/1.0*DTIME/ROU(K))+(A+B*DMESH)*S+C*
      1R
      AA(K,K+1)=-((A+B*DMESH)*S-C*R)
      CQR=-((A+B*DMESH)*S+C*R)
      CQR=-2.0*(1.0-C*R)
      SIJ(K)=CQR*AN(1,J)+CQR*AN(2,J)-AA(K,K+1)*AN(3,J)-2.0*AMDBR(K,J)*DT
      1IME
      AA(K,K+1)=AA(K,K+1)/AA(K,K)
      SIJ(K)=SIJ(K)/AA(K,K)
      GO TO 30
134 IF(K,EQ,NMESH-1) GO TO 136
      AA(K,K-1)=(A+B*DMESH*FLOAT(K-1))*S+C*R
      AA(K,K)=-2.0*(1.0+C*R-DMDN(K,J)/1.0*DTIME/ROU(K))
      AA(K,K+1)=-((A+B*DMESH*FLOAT(K-1))*S-C*R)
      CQR=-2.0*(1.0-C*R)
      SIJ(K)=-AA(K,K-1)*AN(K-1,J)+CQR*AN(K,J)-AA(K,K+1)*AN(K+1,J)-2.0*AM
      1DBR(K,J)*DTIME
      AA(K,K)=AA(K,K)-AA(K-1,K)*AA(K,K-1)
      SIJ(K)=SIJ(K)-SIJ(K-1)*AA(K,K-1)
      AA(K,K+1)=AA(K,K+1)/AA(K,K)
      SIJ(K)=SIJ(K)/AA(K,K)
      GO TO 30
136 AA(K,K-1)=(A+B*DMESH*FLOAT(K-1))*S+C*R
      AA(K,K)=-2.0*(1.0+C*R-DMDN(K,J)/1.0*DTIME/ROU(K))
      CQR=-2.0*(1.0-C*R)
      CQS=(A+B*DMESH*FLOAT(K-1))*S-C*R
      SIJ(K)=-AA(K,K-1)*AN(K-1,J)+CQR*AN(K,J)+CQS*AN(K+1,J)-2.0*AMDBR(K,
      1J)*DTIME+((A+B*DMESH*FLOAT(K-1))*S-C*R)*AN(K+1,J)
      AA(K,K)=AA(K,K)-AA(K-1,K)*AA(K,K-1)
      SIJ(K)=SIJ(K)-SIJ(K-1)*AA(K,K-1)
      SIJ(K)=SIJ(K)/AA(K,K)
30 CONTINUE
   ANN(50,J)=SIJ(50)
   DO 32 K=2,NMESH-2
      ANN(51-K,J)=SIJ(51-K)-AA(51-K,52-K)*ANN(52-K,J)
32 CONTINUE
   DO 34 K=2,NMESH-1
      AMDBR(K,J)=AMDBR(K,J)+DMDN(K,J)*ANN(K,J)/ROU(K)
31 AN(K,J)=ANN(K,J)

```



```

34 CONTINUE
  ANN(1,J)=ANN(2,J)
  AMDBR(1,J)=AMDBR(1,J)+DMDN(1,J)*ANN(1,J)/ROU(1)
33 AN(1,J)=ANN(1,J)
  GO TO 26
106 DO 36 K=2,NMESH-1
  AN(K,20)=(1.0-AN(K,1))*1.0-AN(K,2)*17.0-AN(K,3)*16.0-AN(K,4)*29.0-AN(K,5)*15.0-AN(K,6)*14.0-AN(K,7)*30.0-AN(K,8)*28.0-AN(K,9)*2.0-AN(K,10)*44.0-AN(K,11)*32.0-AN(K,12)*18.0-AN(K,13)*16.0-AN(K,14)*14.0-AN(K,15)*27.0-AN(K,16)*15.0-AN(K,17)*26.0-AN(K,18)*30.0-AN(K,19)*233.0)/28.0
36 CONTINUE
  AN(1,20)=AN(2,20)
26 CONTINUE
  DO 44 K=1,NMESH
  ANS=0.0
  DO 46 L=1,20
46 ANS=ANS+AN(K,L)
  AMM(K)=1.0/ANS
  ROU(K)=1.01325E6*AMM(K)/8.31436E7/AN(K,21)*PCH/760.0
44 CONTINUE
  DO 45 K=1,NMESH
  Y(K,1)=AN(K,1)*AMM(K)
  Y(K,2)=AN(K,2)*AMM(K)
  Y(K,3)=AN(K,3)*AMM(K)
  Y(K,4)=AN(K,4)*AMM(K)
  Y(K,5)=AN(K,5)*AMM(K)
  Y(K,6)=AN(K,6)*AMM(K)
  Y(K,7)=AN(K,7)*AMM(K)
  Y(K,8)=AN(K,8)*AMM(K)
  Y(K,9)=AN(K,9)*AMM(K)
  Y(K,10)=AN(K,10)*AMM(K)
  Y(K,11)=AN(K,11)*AMM(K)
  Y(K,12)=AN(K,12)*AMM(K)
  Y(K,13)=AN(K,13)*AMM(K)
  Y(K,14)=AN(K,14)*AMM(K)
  Y(K,15)=AN(K,15)*AMM(K)
  Y(K,16)=AN(K,16)*AMM(K)
  Y(K,17)=AN(K,17)*AMM(K)
  Y(K,18)=AN(K,18)*AMM(K)
  Y(K,19)=AN(K,19)*AMM(K)
  Y(K,20)=AN(K,20)*AMM(K)
45 CONTINUE
  DO 47 L=1,4
  FS=0.0
  DO 48 K=1,NMESH
  IF(K.NE.1) GO TO 142
  FS=FS+AMDBR(K,13)*(PSIC-PSIH)
  GO TO 48
142 IF(K.EQ.NMESH) GO TO 144
  FS=FS+2.0*AMDBR(K,13)*(PSIC-PSIH)
  GO TO 48
144 FS=FS+AMDBR(K,13)*(PSIC-PSIH)
48 CONTINUE
  AMHDD=-ABS(FS*DMESH/2.0)/ABS(AN(1,13)-AN(51,13))
  AMCDD=-1.3246E-2
  AMHDD=AMCDD
143 PSIC=PSIC-AMCDD*DTIME
  PSIH=PSIH-AMHDD*DTIME
47 CONTINUE
  DPSI=PSIC-PSIH
  X(1)=0.0
  FS=(PSIC-PSIH)/ROU(1)
  DO 50 K=2,NMESH
  FS=FS+(PSIC-PSIH)/ROU(K)
  X(K)=FS*DMESH/2.0

```

```

      FS=FS+(PSIC-PSIH)/ROU(K)
50  CONTINUE
      TIME=TIME+DTIME
      IF(I.LT.650) GO TO 7
      IF(FLOAT(I/50).NE.FLOAT(1)/50.0) GO TO 7
      WRITE(6,2000) TIME,AMCDD,AMHDD,AMMDD,OPSI
2000  FORMAT(1H0,5E15.7/)
      DO 98 K=1,NMESH
      WRITE(6,2001) X(K),Y(K,1),Y(K,2),Y(K,3),Y(K,4),Y(K,5),Y(K,6),Y(K,
17),Y(K,8),Y(K,9),Y(K,10),Y(K,11),Y(K,12),Y(K,13),Y(K,14),Y(K,15),
1Y(K,16),Y(K,17),Y(K,18),Y(K,19),Y(K,20),AN(K,21)
2001  FORMAT(1H,8E15.7)
98  CONTINUE
      IF(I.GE.700) GO TO 9999
7  DO 37 K=1,NMESH
      RR1F=AKF(K,1)*AN(K,13)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR1B=-AKB(K,1)*AN(K,5)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR2F=AKF(K,2)*AN(K,13)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR2B=-AKB(K,2)*AN(K,5)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR3F=AKF(K,3)*AN(K,13)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
      RR3B=-AKB(K,3)*AN(K,5)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR4F=AKF(K,4)*AN(K,13)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
      RR4B=-AKB(K,4)*AN(K,5)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
      RR5F=AKF(K,5)*AN(K,5)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
      RR5B=-AKB(K,5)*AN(K,18)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR6F=AKF(K,6)*AN(K,5)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
      RR6B=-AKB(K,6)*AN(K,18)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
      RR7F=AKF(K,7)*AN(K,4)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR7B=-AKB(K,7)*AN(K,8)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR8F=AKF(K,8)*AN(K,4)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR8B=-AKB(K,8)*AN(K,1)*AN(K,8)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR9F=AKF(K,9)*AN(K,8)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR9B=-AKB(K,9)*AN(K,10)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
      RR10F=AKF(K,10)*AN(K,1)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
      RR10B=-AKB(K,10)*AN(K,3)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR11F=AKF(K,11)*AN(K,3)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
      RR11B=-AKB(K,11)*AN(K,1)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR12F=AKF(K,12)*AN(K,3)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR12B=-AKB(K,12)*AN(K,2)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR13F=AKF(K,13)*AN(K,1)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR13B=-AKB(K,13)*AN(K,9)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR14F=AKF(K,14)*AN(K,1)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR14B=-AKB(K,14)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
      RR15F=AKF(K,15)*AN(K,3)*AN(K,20)*ROU(K)*ROU(K)
      RR15B=-AKB(K,15)*AN(K,7)*AN(K,6)*ROU(K)*ROU(K)
      RR16F=AKF(K,16)*AN(K,6)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
      RR16B=-AKB(K,16)*AN(K,7)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
      RR17F=AKF(K,17)*AN(K,6)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR17B=-AKB(K,17)*AN(K,7)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
      RR18F=AKF(K,18)*AN(K,5)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
      RR18B=-AKB(K,18)*AN(K,14)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
      RR19F=AKF(K,19)*AN(K,5)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR19B=-AKB(K,19)*AN(K,14)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR20F=AKF(K,20)*AN(K,14)*AN(K,20)*ROU(K)*ROU(K)
      RR20B=-AKB(K,20)*AN(K,15)*AN(K,16)*ROU(K)*ROU(K)
      RR21F=AKF(K,21)*AN(K,15)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR21B=-AKB(K,21)*AN(K,17)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR22F=AKF(K,22)*AN(K,17)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
      RR22B=-AKB(K,22)*AN(K,8)*AN(K,7)*ROU(K)*ROU(K)
      RR23F=AKF(K,23)*AN(K,16)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR23B=-AKB(K,23)*AN(K,6)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
      RR24F=AKF(K,24)*AN(K,5)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR24B=-AKB(K,24)*AN(K,18)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
      RR25F=AKF(K,25)*AN(K,18)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
      RR25B=-AKB(K,25)*AN(K,4)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
      RR26F=AKF(K,26)*AN(K,18)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)

```

```

RR26B=-AKB(K,26)*AN(K,4)*AN(K,12)*ROU(K)*ROU(K)
RR27F=AKF(K,27)*AN(K,18)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
RR27B=-AKB(K,27)*AN(K,4)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
RR28F=AKF(K,28)*AN(K,18)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR28B=-AKB(K,28)*AN(K,8)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR29F=AKF(K,29)*AN(K,4)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)
RR29B=-AKB(K,29)*AN(K,8)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
RR30F=AKF(K,30)*AN(K,4)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)
RR30B=-AKB(K,30)*AN(K,8)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)
RR31F=AKF(K,31)*AN(K,4)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)
RR31B=-AKB(K,31)*AN(K,8)*AN(K,19)*ROU(K)*ROU(K)
RR32F=AKF(K,32)*AN(K,8)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR32B=-AKB(K,32)*AN(K,10)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR33F=AKF(K,33)*AN(K,3)*AN(K,3)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR33B=-AKB(K,33)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR34F=AKF(K,34)*AN(K,1)*AN(K,1)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR34B=-AKB(K,34)*AN(K,9)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR35F=AKF(K,35)*AN(K,1)*AN(K,19)*ROU(K)*ROU(K)
RR35B=-AKB(K,35)*AN(K,2)*AN(K,2)*ROU(K)*ROU(K)
RR36F=AKF(K,36)*AN(K,1)*AN(K,11)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
RR36B=-AKB(K,36)*AN(K,19)*ROU(K)*ROU(K)/AMM(K)
AMDBR(K,1)=(RR1F-RR4B+RR8F+RR9F-RR10B+RR11F-RR13B-RR14B+RR17F-RR18
1B-RR27B-RR30B-2.0*RR34B-RR35B-RR36B+RR6F)/ROU(K)
AMDBR(K,2)=(-RR2B+RR3F-RR7B-RR9B+RR10F+RR11F+2.0*RR12F+RR13F-RR14B
1-RR17B-RR19B-RR21B-RR23B-RR24B+RR25F-RR26B+RR29F+2.0*RR35F+RR5F)/R
2OU(K)
AMDBR(K,3)=(-RR3B+RR10F-RR11B-RR12B-RR15B+RR16F-RR25B-RR29B-RR32B-
12.0*RR33B-RR6B)/ROU(K)
AMDBR(K,4)=(-RR7B-RR8B+RR25F+RR26F+RR27F-RR29B-RR30B-RR31B)/
1ROU(K)
AMDBR(K,5)=(RR1F+RR2F+RR3F+RR4F-RR18B-RR19B-RR24B-RR5B-RR6B)/ROU(K
1)
AMDBR(K,6)=(RR15F-RR16B-RR17B+RR23F)/ROU(K)
AMDBR(K,7)=(RR15F+RR16F+RR17F+RR22F)/ROU(K)
AMDBR(K,8)=(RR7F+RR8F-RR9B+RR22F+RR29F+RR30F+RR31F-RR32B+RR28F)/RO
1U(K)
AMDBR(K,9)=(RR4F-RR11B+RR13F+RR18F+RR24F+RR27F+RR30F+RR34F+RR28F)/
1ROU(K)
AMDBR(K,10)=(RR9F+RR32F)/ROU(K)
AMDBR(K,11)=(-RR10B-RR16B-RR22B-RR31B+RR33F-RR36B-RR5B)/ROU(K)
AMDBR(K,12)=(RR2F+RR7F-RR12B-RR13B+RR14F+RR19F+RR21F+RR23F+RR26F)/
1ROU(K)
AMDBR(K,13)=(-RR1B-RR2B-RR3B-RR4B)/ROU(K)
AMDBR(K,14)=(RR18F+RR19F-RR20B)/ROU(K)
AMDBR(K,15)=(RR20F-RR21B)/ROU(K)
AMDBR(K,16)=(RR20F-RR23B)/ROU(K)
AMDBR(K,17)=(RR21F-RR22B)/ROU(K)
AMDBR(K,18)=(RR5F+RR6F+RR24F-RR25B-RR26B-RR27B-RR28B)/ROU(K)
AMDBR(K,19)=(RR31F-RR35B+RR36F)/ROU(K)
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ. 2) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.10) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.20) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.22) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.24) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.26) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.28) GO TO 39
IF(I.EQ.999.AND.K.EQ.30) GO TO 39
GO TO 37
39 WRITE(6,2002) RR1F,RR1B,RR2F,RR2B,RR3F,RR3B,RR4F,RR4B,RR5F,RR5B,RR
16F,RR6B,RR7F,RR7B,RR8F,RR8B,RR9F,RR9B,RR10F,RR10B,RR11F,RR11B,RR12
2F,RR12B,RR13F,RR13B,RR14F,RR14B,RR15F,RR15B,RR16F,RR16B,RR17F,RR17
3B,RR18F,RR18B,RR19F,RR19B,RR20F,RR20B,RR21F,RR21B,RR22F,RR22B,RR23
4F,RR23B,RR24F,RR24B,RR25F,RR25B,RR26F,RR26B,RR27F,RR27B,RR28F,RR28
5B,RR29F,RR29B,RR30F,RR30B,RR31F,RR31B,RR32F,RR32B,RR33F,RR33B,RR34
6F,RR34B,RR35F,RR35B,RR36F,RR36B
2002 FORMAT(1H,8E15.7)
37 CONTINUE
5 IF(I.GT.400) GO TO 14
9 DTIME=DTIME#1.015
14 CONTINUE
9999 WRITE(7,3000) DPSI,AMMOD
3000 FORMAT(2E15.7)
WRITE(7,3002),((AN(K,J),J=1,21),K=1,NMESH)
3002 FORMAT(5E15.7)
STOP
END

```