

Title	化学平衡モデルの過渡燃焼解析への適応性について
Author(s)	標, 宣男
Citation	聖学院大学論叢, 7(2): 81-90
URL	http://serve.seigakuin-univ.ac.jp/reps/modules/xoonips/detail.php?item_id=671
Rights	

聖学院学術情報発信システム : SERVE

SEigakuin Repository for academic archiVE

化学平衡モデルの過渡燃焼解析への適応性について

標 宣 男

Applicability of Chemical Equilibrium Model to the Problem of Transient Combustion

Nobuo SHIMEGI

Applicability of a chemical equilibrium model is discussed with regard to the problem of transient combustion. A kinetic model and an equilibrium model were used for $H_2 - O_2$ system analysis. It was shown from the kinetic model calculation that the transient time needed to attain the chemical equilibrium condition is less than 10^{-4} seconds. This time is relatively small in comparison with the time constants of flow characteristics such as convection and pressure wave propagation. This result means that if the time step width chosen can be larger than the time needed to attain equilibrium, the equilibrium model is appropriate as an approximated combustion model in fluid flow. The equilibrium model calculation shows, however, that development of numerical method is important for effective use of equilibrium model.

1. 緒 言

物理現象は様々な大きさの時定数をもつ。その中で化学反応の時定数は、他の現象例えば流体中の音波の伝播とかエネルギーや物質対流の時定数に比して大変小さいといわれており、現実の流れの中にはこれら大小様々な時定数の現象が混在している。このことは、気体の燃焼の様な化学反応を伴う流れ^{(1),(2)}を例にとり考えて見ると容易に分かる。

もし我々がこの様な流れの解析を試みる場合、我々はまず流れに含まれる様々な現象を記述する物理モデルを個々に選択し、それらを組み合わせて流れ全体を表そうと考えるのが普通である⁽³⁾。しかしながら、この様な複雑な流れをコンピュータを用い数値的に解析しようとした場合、目的が

Key words; Transient Combustion, Chemical Equilibrium Model, Kinetic Model, Numerical Method

音波の伝播や流れに乗ったエネルギーの対流というような比較的マクロな現象を知ることであるとすれば、時定数が小さい化学反応のようなミクロの現象を詳細に解く必要はないと考えるのが合理的であろう。さらに、現在のコンピュータの性能からいってもこの様な小さい時定数を持った現象の解析には、よりマクロの立場から定式化した特定の簡易モデルを用いるのが計算の経済からしても望ましい。

現実の現象としての化学変化には反応の最初と最後に現れる化学種以外にも多くの化学種が途中で生成し消滅する。この中間的な化学種の生成消滅をも表す化学反応（素反応）を考慮した正確な計算には各化学種ごとにその増減を表す多くの微分方程式が必要である。しかしもしこれらの化学式で表される反応が瞬時に終了する、すなわち時定数ゼロで化学平衡にたつとするならば微分方程式を解く代わりに化学平衡条件から化学種濃度を求めることができる。通常この平衡条件は温度等に依存した代数式として与えられる。もちろん、現実の現象において反応時間ゼロすなわち時定数ゼロということは有り得ない。しかしながら、もし対流解析のように、化学変化の時定数に比べはるかに大きい時定数を持った現象の解析を主目的とする場合、含まれる化学反応は瞬時に終了し化学平衡に達すると見なしうるであろう。この様な場合の化学反応の解析には平衡条件を表す代数式を解けば良いことになる。それ故この平衡モデルの使用により計算の効率化が期待される。

本論文は、化学反応を伴う流れ現象を解析する際必要な基礎となる知見、とくに反応の過渡変化の速さの把握と計算の効率に関する知見を種々の解析モデルや数値解析法の比較から得ることを目的とする。そこで、以下の章では化学反応の例として水素の燃焼を取り上げ、正確な微分方程式（動的モデルという）を解くことにより燃焼の開始から平衡達成までの時間すなわち水素燃焼の時定数を検討する。さらに、この様な動的モデルを用いた計算と、化学平衡条件を表すモデル（平衡モデル）を用いた計算を比較し平衡モデルの有効性を検討する。また平衡モデルの解析法の比較からモデル使用上の問題点を明らかにする。なお、動的モデルを表す微分方程式群には複数の素反応に対応した反応速度が用いられているが、それらは異なった大きさをもつ。従ってより大きい反応速度を持った反応を選択しそれらに対してのみ平衡モデルを用いるモデル（部分平衡モデル）⁽⁴⁾が考えられる。このモデルを用いた場合の有効性についても検討する。

2. 基礎方程式

(1) 化学種の保存式

K個の化学種が関係する反応現象がI個の素反応からなるとしよう。そのうちi番目の素反応に関わる反応式は次式により表される。



ここで,

i : 当該現象に含まれる素反応の番号

$$(i = 1 \cdots I)$$

X_k : i 番目の化学反応に関係する化学種の種類 ($k = 1 \cdots K$)

a_{k_i}, b_{k_i} : 化学種 X が反応の前後に存在するモル数

$\dot{\omega}_i$: i 番目の化学反応の正味の反応速度

上記の現象に含まれる I 個の化学反応により生じる化学種 X_k の量 $[X_k]$ の保存は次の式により表される。

$$\frac{d[X_k]}{dt} = \sum_{i=1}^I \dot{\omega}_i (b_{k_i} - a_{k_i}) \quad (2)$$

ここで反応速度 $\dot{\omega}_i$ は動的モデルを用いる場合には $\dot{\omega}_{D_i}$, 平衡モデルを用いる場合には $\dot{\omega}_{E_i}$ により表される。

また I 個の素反応の中には時定数が小さいものや大きいものがあると考えられる。このような場合, 時定数が小さい反応のみに平衡モデルを使う部分平衡モデル⁽⁴⁾を用いることも考えられるがこれは次式で表される。

$$\frac{d[X_k]}{dt} = \sum_{i=1}^{K_1} \dot{\omega}_{D_i} (b_{k_i} - a_{k_i}) + \sum_{i=1}^{K_2} \dot{\omega}_{E_i} (b_{k_i} - a_{k_i}) \quad (3)$$

$\dot{\omega}_{D_i}, \dot{\omega}_{E_i}$ に関する詳細な説明は後述する。

(2) 反応速度

① 動的モデルを用いる場合

この場合 i 番目の素反応にたいする反応速度は次の式により与えられる。

$$\dot{\omega}_{D_i} = (\dot{\omega}_{f_i} - \dot{\omega}_{b_i}) \quad (4)$$

ここで $\dot{\omega}_{f_i}$ および $\dot{\omega}_{b_i}$ はそれぞれ順方向 (forward) 逆方向 (backward) の反応速度を表し次の Arrhenius の式により表される。

$$\dot{\omega}_{f_i} = k_{f_i} \prod_{k=1}^K [X_k]^{a_{k_i}} \quad (5)$$

$$\dot{\omega}_{b_i} = k_{b_i} \prod_{k=1}^K [X_k]^{b_{k_i}} \quad (6)$$

$$k_{l_i} = A_{l_i} T^{c_{l_i}} \exp(-E_{l_i}/RT), \quad (l = f \text{ or } b) \quad (7)$$

ここで, T : 雰囲気温度 (K)

A_{l_i}, c_{l_i} : 定数

E_{l_i} : 活性化エネルギー

R : ガス定数

② 平衡モデルを用いる場合

平衡モデルを用いる場合には本来反応速度の概念はない。そこでこの反応速度は等価な反応速度として $\dot{\omega}_{E_i}$ により以下のように定義される。この等価な反応速度は、微小時間離れた2つの時間 $n \Delta t$ および $(n+1) \Delta t$ の間の平衡化学種濃度 $[X_k]^n$ および $[X_k]^{n+1}$ の差を時間幅 Δt で割った値により求めることができる。この $[X_k]^{n+1}$ を I 個の素反応を考慮し反応速度 $\dot{\omega}_{E_i}$ を用い表すと次のようになる。

$$[X_k]^{n+1} = [X_k]^n + \Delta t \sum_{i=1}^I \dot{\omega}_{E_i} (b_{k_i} - a_{k_i}) \quad (8)$$

ここで時間 $n \Delta t$ における値は既知とする。また i 番目の素反応に対する平衡定数 K_{E_i} が決まるとこの反応に対する時間 $(n+1) \Delta t$ での平衡条件は次式により与えられる。

$$K_{E_i}^{n+1} = \prod_{k=1}^K \{ [X_k]^{n+1} \}^{a_{k_i}} / \{ [X_k]^n \}^{b_{k_i}} \quad (9)$$

また、平衡定数は時間 $n \Delta t$ における k_{f_i} , k_{b_i} を用い次のように与えられる。

$$K_{E_i}^{n+1} = k_{f_i} / k_{b_i} \quad (10)$$

以上(8)式を(9)式に代入し $[X_k]^{n+1}$ を消去すると $\dot{\omega}_{E_i}$ ($i=1 \dots I$) を未知数とする I 個の連立方程式が得られる。

$$K_{E_i}^{n+1} = f_i(\dot{\omega}_{E_1}, \dot{\omega}_{E_2}, \dots, \dot{\omega}_{E_I}), \quad (i=1 \dots I) \quad (11)$$

この式を $\dot{\omega}_{E_i}$ について解くことにより平衡モデルにおける反応速度が求められる。

3. 数値解析法

化学反応の方程式を数値的に解くばあい必要とするのは、(2)式で表される保存式の解法との(11)式の平衡モデルにおける等価反応速度式の解法である。

(1) 保存式の解法

化学反応のような時定数が小さい現象の解析には通常陽解法 (Euler の陽解法) が採用される事が多い。いま、2つの連続した時間ステップ n , $n+1$ における化学種 X_k の濃度をそれぞれ $[X_k]^{n+1}$ および $[X_k]^n$ とするならば、(2)式は次のように離散化される。

$$[X_k]^{n+1} = [X_k]^n + \Delta t \sum_{i=1}^I \dot{\omega}_i (b_{k_i} - a_{k_i}) \quad (12)$$

部分平衡の式(3)式の解法は(4)式の動的反応速度と以下で求める等価反応速度を用い(12)式と同様に求めることができる。

(2) 等価反応速度式の解法

(11)式を次のように書き直そう。

$$K_{E_i}^{n+1} = f_i(\dot{\omega}_{E_1}, \dot{\omega}_{E_2}, \dots, \dot{\omega}_{E_I})$$

$$= \prod_{k=1}^K [X_k(\dot{\omega}_{E_1}, \dot{\omega}_{E_2}, \dots, \dot{\omega}_{E_I})]^{(b_{ki}-a_{ki})} \quad (13)$$

ここで、 $[X_k(\dot{\omega}_{E_1}, \dots, \dot{\omega}_{E_I})]$ は化学種濃度 $[X_k]$ が等価反応速度 $\dot{\omega}_{E_i}$ ($i = 1 \dots I$) の関数であることを意味する。この連立方程式を解くことにより未知数 $\dot{\omega}_{E_i}$ を解くことができるが、(13)式は強い非線形性を示しその解法には注意を要す。ここでは3種類の方法を試す。

① Newton-Raphson 法-A

KIVA プログラム⁽⁵⁾において採用されている Newton-Raphson 法では、まず(13)式において等価反応速度 $\dot{\omega}_{E_i}$ に最も敏感な $[X_k]$ を求めその化学種を μ とする。ここで、

$$P_i = (b_{\mu i} - a_{\mu i})^{-1} \quad (14)$$

と置きこれを用い(13)式の両辺を累乗し、これにより(13)式非線形性を弱める試みをしている。

$$(K_{E_i}^{n+1})^{P_i} = \prod_{k=1}^K [X_k(\dot{\omega}_{E_1}, \dots, \dot{\omega}_{E_I})]^{(b_{ki}-a_{ki})P_i} \quad (15)$$

さらに次の式を定義する。

$$F_i(\dot{\omega}_{E_1}, \dots, \dot{\omega}_{E_I}) \equiv \left\{ \frac{\prod_{k=1}^K [X_k(\dot{\omega}_{E_1}, \dots, \dot{\omega}_{E_I})]^{(b_{ki}-a_{ki})P_i}}{K_{E_i}^{n+1}} \right\} \quad (16)$$

この式に Newton-Raphson 法を適用し $F_i = 0$ を満足する $\dot{\omega}_{E_i}$ を繰り返し計算により求める。Newton-Raphson 法の繰り返し計算の次数を ν 、 $\nu + 1$ とすると $\nu + 1$ 回目の繰り返し計算の結果は次式により表される。

$$\dot{\omega}_{E_i}^{\nu+1} = \dot{\omega}_{E_i}^{\nu} + \delta \dot{\omega}_{E_i} \quad (17)$$

ここで、変化分 $\delta \dot{\omega}_{E_i}$ は次の式を解くことにより与えられる。

$$\begin{bmatrix} \partial F_1 / \partial \dot{\omega}_{E_1} & \dots & \partial F_1 / \partial \dot{\omega}_{E_I} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial F_I / \partial \dot{\omega}_{E_1} & \dots & \partial F_I / \partial \dot{\omega}_{E_I} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta \dot{\omega}_{E_1} \\ \delta \dot{\omega}_{E_2} \\ \vdots \\ \delta \dot{\omega}_{E_I} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_I \end{bmatrix} \quad (18)$$

② Newton-Raphson 法-B

この方法は、(18)式の行列の対角項のみを用い $\delta \dot{\omega}_{E_i}$ を求める計算時間を短縮しようとしたものである。

③ 2次近似法

i 番目の素反応に対応した化学平衡式, (9)式を次のように書き直そう。

$$K_{E_i}^{n+1} = \prod_{k=1}^K [X_k]^{b_{ki}} / \prod_{k=1}^K [X_k]^{a_{ki}} = T_{E_i} / R_{E_i} \quad (19)$$

ここで, $i-1$ および i 番目の化学反応における化学種 k の濃度の間に次の関係を置く。

$$[X_k]^i = [X_k]^{i-1} + (b_{k_{i-1}} - a_{k_{i-1}}) \delta \dot{\omega}_{i-1} \quad (20)$$

このような条件下で(19)式中の T_{E_i} および R_{E_i} を次のように近似する。

$$T_{E_i}^{\nu+1} = \hat{T}_i \cdot \{ 1 + \alpha_i \delta \omega_i^{\nu+1} + A_i (\delta \omega_i^{\nu+1})^2 \} \quad (21)$$

$$R_{E_i}^{\nu+1} = \hat{R}_i \cdot \{ 1 + \beta_i \delta \omega_i^{\nu+1} + B_i (\delta \omega_i^{\nu+1})^2 \} \quad (22)$$

ここで ν , $\nu+1$ は繰り返し計算の回数である。この式により求められた $\delta \dot{\omega}_i^{\nu+1}$ を用い $\nu+1$ 回目の繰り返し計算後の等価反応速度は

$$\dot{\omega}_i = \sum_{i=1}^{\nu} \delta \dot{\omega}_i^{\nu} \quad (23)$$

となる。ここで α_i , β_i , A_i , B_i は T および R から求められる定数である。繰り返し計算の収束は

$$D_i = K_{E_i}^{n+1} \cdot R_{E_i} - T_{E_i} \quad (24)$$

において $D_i = 0$ とすることにより達成される。

4. 水素の燃焼解析

2モルの酸素 (O_2) と 4モルの水素 (H_2) が2000 Kの雰囲気中で反応し 4モルの水 (H_2O) が生じる場合を解析する。水素の燃焼のような比較的簡単な化学反応でも本来多くの素反応を必要とするが、ここでは次の4つの素反応のみを取り上げた簡略化した場合を考える。

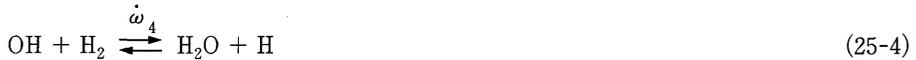


表1はこれら4つの式に対応した動的反応速度を求める為に用いられる(7)式中の定数である⁽⁶⁾。
表2は同じく4つの式に対応した(11)式の平衡定数である。

以下の計算では動的反応速度を用いた場合、どの程度の時間で平衡に達するのかを知ると同時に、得られた化学種濃度を平衡計算による値と比較することから、平衡モデルの有効性について検討す

表1 Arrhenius 式の定数

i 素反応	forward			backward		
	A_f	c_f	E_f	A_b	c_b	E_b
① $O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	6.81×10^{18}	-1.0	496.41	2.9×10^{17}	-1.0	0
② $O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	5.06×10^4	2.68	18.4	4.45×10^8	2.67	26.3
③ $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	2×10^{14}	0	70.3	1.46×10^{14}	0	70.3
④ $OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	10^8	1.6	13.8	4.45×10^8	1.6	77.13

表2 化学平衡定数 (T=2000K)

i 素反応	$K_E = k_5/k_6$	k_5	k_6
① $O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	2.4×10^{-12}	3.7×10^{-4}	1.5×10^8
② $O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	1.4	6.8×10^6	4.8×10^6
③ $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	2.2×10^{-1}	2.9×10^6	1.3×10^7
④ $OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	1.0×10	8.3×10^6	8.2×10^5

る。次に、平衡モデルに対し各種解法を用いた場合の計算時間（コンピュータの使用時間）を動的モデルによる計算時間（平衡に達したと做される時点までの計算時間）をも含め比較する。また部分平衡モデルを用いた場合の問題点を検討する。

(1) 化学平衡達成時間と平衡値

図1は動的モデルを用いた場合の化学種濃度の時間変化を示したものである。 H_2O は $10^{-4}sec$ で3.97モルとはほぼ平衡値に達している。したがって時定数の点から見て、化学反応以外の現象により決まる離散化の時間幅がこの平衡時間より大きい場合にはこの様な動的モデルを化学反応の影響を考慮するために用いる必要はない。平衡モデルをNewton-Raphson法-Aにより解いた場合の H_2O の濃度を同じ図中に示してあるが、計算精度の点から見ても平衡モデルを用いることに問題はない。

(2) 平衡モデルの計算効率

前章で述べた化学平衡式に対する3種類の解法を用い上記の問題を解き計算時間を比較する。表3はこれら3種類の方法により平衡値を計算した場合の計算時間（相対値）を動的モデルを用い $10^{-4}sec$ まで求めた場合の計算時間と比較したものである。動的モデルによれば、ほぼこの時間までに反応は化学平衡に達していると做することができる。また、平衡モデルの解法の比較からNewton-Raphson法-Aは非常に計算時間がかかり、動的モデルを用いるより多くの計算時間を要

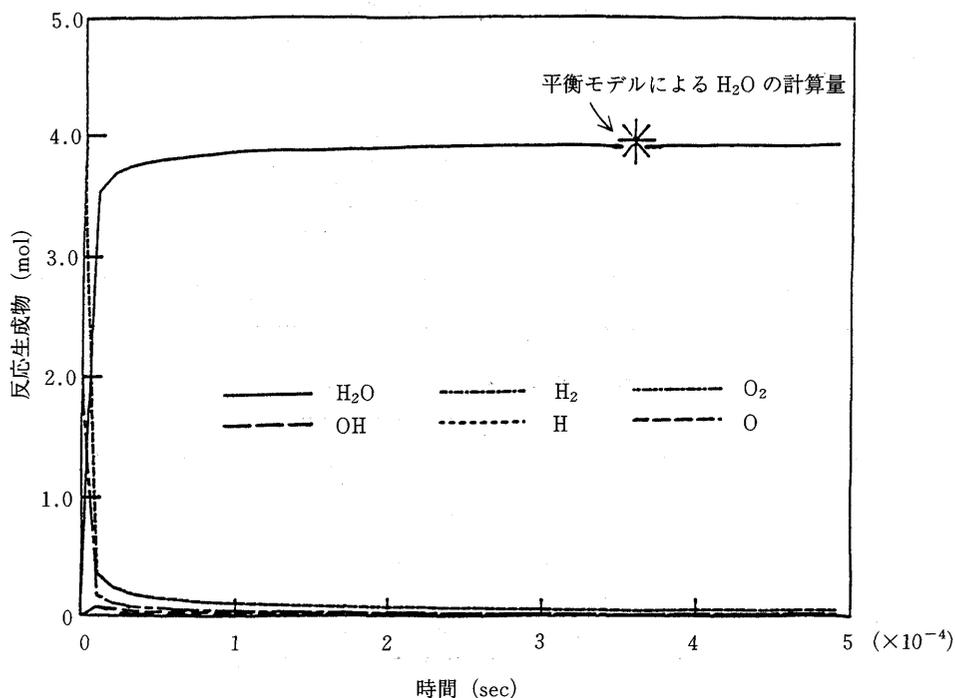


図1 動的モデルによる化学種の変化と平衡計算による H₂O 量

表3 H₂Oの平衡値と計算時間

計算モデルと計算法	平衡値(mol)	計算時間 (相対値) ^{注2)}	収束計算回数
動的モデル ^{注1)}	3.97	4	
平衡モデル (Newton-Raphson 法-A)	3.97	44	1.2×10 ⁴
平衡モデル (Newton-Raphson 法-B)	3.99	6	1.2×10 ³
平衡モデル(2次近似法)	3.99	1	3×10 ²

注1) 動的モデルの計算は $t = 1.0 \times 10^{-4}$ sec における値である。

注2) 平衡モデル(2次近似法)の値に対する比

することが分かる。これは化学平衡の式が非常に強い非線形性を持っている為であることを示している。この3種類の方法の内、2次近似法が最も計算時間が短く動的モデルの場合の約1/8である。

(3) 部分平衡モデルを用いた場合

4つの化学反応式のうち(25-1)式のみ動的反応速度を用い、他の反応には等価反応速度

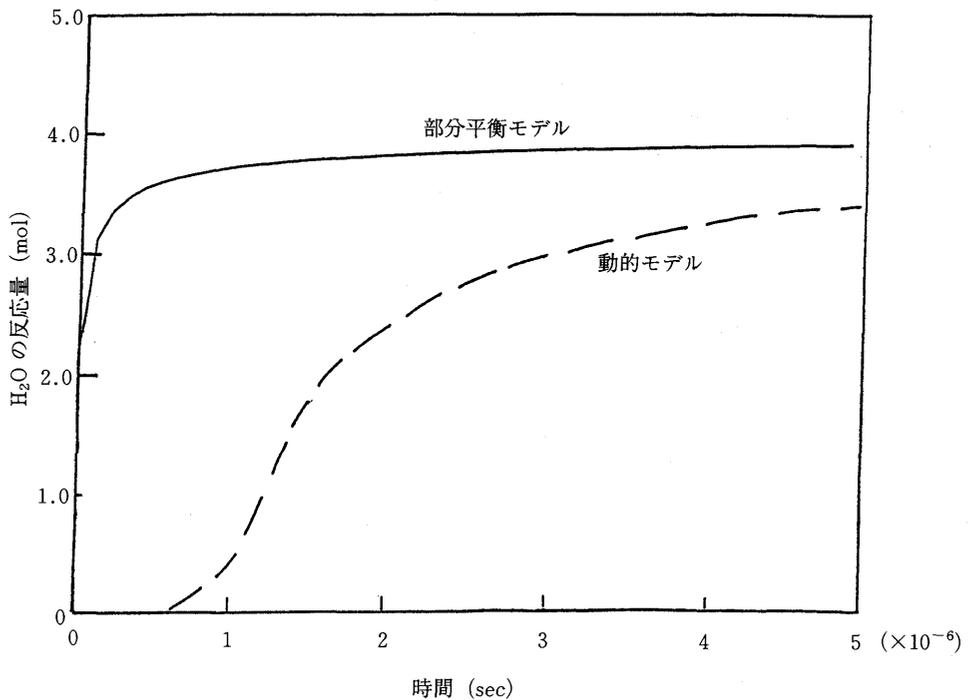


図2 動的モデルと部分平衡モデルの比較

(2次近似法を採用)を用いる。図2に動的モデルの計算結果と部分平衡モデルを用いた場合の計算結果を比較する。これより一部平衡モデルを用いた部分平衡モデルのほうが速く化学平衡に達するが、過渡応答の差は反応開始後のほんの短い時間に限られる。しかし 10^{-5} secまでの計算において部分平衡モデルは動的モデルの27倍もの計算時間がかかる。これは、2次近似法は比較的収束が速いにも拘らず、部分平衡モデルでは時間ステップ毎に $\dot{\omega}_{E_i}$ を求めるため非線形性の強い化学平衡式を頻繁に解かねばならない為である。化学平衡式の数値解法と過渡計算中の等価反応速度の計算頻度などその取扱いに工夫が必要である。

5. 結 論

本研究より水素の燃焼のような激しい化学反応において、化学平衡達成までの時間は 10^{-4} sec以下と短いことが確かめられた。それ故この様な化学反応を伴う流れの解析では全ての反応速度をArrheniusの式より求めたモデル(動的モデル)を用いる必要はなく、全部または一部に化学平衡を仮定したモデル(平衡モデルおよび部分平衡モデル)を用いることが可能である。しかし、化学平衡の式は強い非線形性を示し解法によっては多大の計算時間を要することから、数値解法の選択が重要であり、これが、部分平衡モデルの有効性をも左右することが分かった。

注

- (1) F. A. Williams 著, 柘植俊一監訳「燃焼の理論」日刊工業社 (1987)
- (2) 大竹他「燃焼工学」コロナ社 (1985)
- (3) 標他「数値流体力学—複雑流れのモデルと数値解析—」, 朝倉書店 (1994)
- (4) J. D. Ramshaw et al. “Numerical method for partial equilibrium flow” J. Comp. Phys 39, 405-417 (1981)
- (5) A. A. Amsden et al. “KIVA: A computer program for two-and three-dimensional fluid flows with chemical reactings and fuel sprays” LA-10245-MS (1985)
- (6) B. D. Hitch et al. “Reduced $H_2 - O_2$ mechanisms for use in reacting flow simulation” AIAA-88-0373 (1988)