

■原著論文 / ORIGINAL PAPER ■

一酸化炭素 - 水素 - 窒素予混合火炎の燃焼特性

Combustion Characteristics of Premixed Flames of Carbon Monoxide-Hydrogen-Nitrogen Mixture

西岡 牧人^{1*}・山田 智子²NISHIOKA, Makihito^{1*}, and YAMADA, Tomoko²

¹ 筑波大学大学院システム情報工学研究科 〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1
Department of Engineering Mechanics and Energy, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

² 筑波大学大学院理工学研究科 〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1
Masters Program in Science and Engineering, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573, Japan

2006年5月18日受付; 2006年6月10日受理 / Received 18 May, 2006; Accepted 10 June, 2006

Abstract : The premixed combustion characteristics of the fuel mixture of carbon monoxide, hydrogen and nitrogen (CO-H₂-N₂) were studied by numerical simulations with detailed chemistry, and were compared with those of the mixture of hydrogen and nitrogen (H₂-N₂), and the mixture of methane and nitrogen (CH₄-N₂). The compositions of the latter two mixtures were set to have the same adiabatic flame temperatures as the CO-H₂-N₂ flame at the stoichiometric condition. One-dimensional flames, coflow premixed flames and counterflow premixed (twin) flames were adopted as the objects of this study. The dependence of the burning velocity on the equivalence ratio and the pressure, and the flame structures of the one-dimensional flames and the coflow flames were investigated in detail. In addition, the response of the maximum temperature of counterflow flames to the injection velocity was investigated to check the effect of a flame stretch. As a result, it was found that the absolute value of the burning velocity and the flammability limits of CO-H₂-N₂ flames are similar to those of H₂-N₂ flames and much different from those of CH₄-N₂ flames. It was also found that H₂ is much more actively consumed than CO at the flame surface of the rich CO-H₂-N₂ premixed flame, which causes a large unbalance of remaining concentrations between CO and H₂ in the region beyond the flame. In the rich coflow CO-H₂-N₂ flame, conversion from CO to H₂ occurs in the region between the inner flame and the outer flame. In the counterflow premixed CO-H₂-N₂ flame, the thermal-diffusive unbalance occurs similarly to the H₂-N₂ flame, due to the fast diffusion of H₂ toward the flame surface.

Key Words : Coflow Premixed Flame, Counterflow Premixed Flame, Carbon Monoxide, Hydrogen, Flame Structure

1. 緒言

一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) を主成分とする燃料混合気は、炭化水素燃料の改質ガス、石炭のガス化、バイオマスのガス化などに関連して頻繁に登場する。また通常の炭化水素燃料の燃焼の場合も、ブンゼン型過濃予混合火炎における外炎[1]や噴流拡散火炎の下流側火炎面[2]における燃料成分は、元の炭化水素でなく主として一酸化炭素と水素である。更に言えば、炭化水素自体が燃焼する場合においても、CO-H₂系の反応は燃焼反応機構における基盤の位置を占めている。このような燃焼学上の重要性から、CO-H₂混合気の反応についてはこれまでに数多くの基礎的な研究

が行われてきた[3,4]。また乱流火炎の研究分野においても、この混合気は重要な研究対象とされてきた[5-8]。これは、反応機構が水素に準じて単純であるためモデル化を行いやすいことが主な理由である。

一方、この混合気の層流火炎の基本的特性や詳細な火炎構造についての研究は意外に少なく、一次元予混合火炎[9]や対向流拡散火炎に関する研究[10]が散見されるのみであった。そこで著者らは前報[11]においてメタン (CH₄) を空気で部分酸化して得られる仮想的な一酸化炭素 - 水素 - 窒素混合気 (本論文では CO-H₂-N₂ と表記) を燃料とする層流の同軸流拡散火炎を対象とし、詳細反応数値計算と実験により火炎の詳細な構造や NO_x 排出特性・生成機構を調べ、メタン - 窒素混合気 (CH₄-N₂ と表記) および水素 - 窒素混合気 (H₂-N₂ と表記) を燃料とした場合の火炎と比較し

* Corresponding author. E-mail: mnisioka@kz.tsukuba.ac.jp

た. その結果, CO-H₂-N₂ 火炎の火炎長さや火炎温度, NO_x 生成機構は H₂-N₂ 火炎に近く, 改質前の燃料である CH₄ の火炎とは大幅に異なっていることがわかった. また, H₂ と CO の拡散性の大きな差に起因して, 上流の噴射管近くでは H₂, 下流の火炎先端近くでは CO というように, 火炎面の場所によって主に消費される成分がかなり異なることも明らかになった.

本研究ではこれに引き続き, CO-H₂-N₂ 混合気と空気の子混合火炎の燃焼特性や火炎構造を, 詳細反応数値計算を用いて調べた. 対象とした火炎は一次元予混合火炎, 同軸流予混合火炎 (ブンゼン火炎), 対向流予混合火炎 (双子火炎) である. 同軸流予混合火炎は二次元的火炎の構造の特性を調べるため, また対向流予混合火炎は伸張する予混合火炎におけるルイス数効果を調べるために対象とした.

2. 数値解析方法

図 1 に本研究で用いた同軸流予混合火炎の解析モデルと境界条件を示す. 鉛直に立てた噴射管出口の中心に円筒座標系の中心をとり, 軸方向距離及び半径方向距離をそれぞれ (x, r) とする. 予混合気を噴射管内上流側境界からポアズイユ流れ状の速度分布で噴射し, また周囲流として空気を一様な速度で吹き出す. 領域全体は噴射管と同軸のカバーガラスに囲まれていると想定し, 境界面 r = r_c においては粘着条件を与えた.

また図 2 に軸対称の対向流予混合火炎の解析モデルを示す. 平行な上下一對の無限に広い多孔質の円形噴射面から, 予混合気同士を対向させて吹き出す. 下部噴射面の中心に円筒座標系の原点をとり, 軸方向距離及び半径方向距離をそれぞれ (x, r) とする. 予混合気は上下両方の噴射面から垂直に一樣な速度で噴射され, 噴射面に平行な平面状の予混合火炎を通過して既燃ガスは半径方向に流れる. 上下の噴射面から噴射される未燃混合気の種類, 組成, 温度は完全に等しいものとする.

これらの解析モデルに対して以下の仮定を用いた.

1. 流れおよび火炎は完全に軸対称である.
2. 流速の回転方向成分は存在しない.
3. 混合気は理想気体である.
4. 圧力拡散は無視できる.
5. Soret 効果 (温度拡散) は H と H₂ に対してのみ存在する.
6. 流れ場を通して熱力学的圧力は一定である.
7. エネルギー式において Dufour 効果, 圧力仕事, 粘性散逸, 輻射は無視できる.

このとき対向流予混合火炎に対する支配方程式は文献 12 のものと同一であり, 同軸流予混合火炎に対する支配方程式は文献 11 のものからエネルギー保存式の輻射項を除いたものとなる. なお一次元予混合火炎の場合も仮定 3 ~ 7 が成り立つものとした.

一次元予混合火炎の計算コードは CHEMKIN [13,14]に

基づく PREMIX [15]を, また対向流予混合火炎の場合は PREMIX を改造したもの[12]を用いた. 同軸流予混合火炎の計算コードは西岡が開発したもの[11]で, 計算に必要な熱化学的定数, 化学反応速度及び輸送係数の導出には一次元予混合火炎や対向流予混合火炎の計算コードと同様に CHEMKIN サブルーチンを用いている. 各保存方程式の対流項の離散化には QUICK Scheme を用い, 時間展開には Euler 陰解法を用いている.

化学反応機構は Konnov05 [16]から NO_x 生成関係の反応を削除したものを用いた. 水素火炎の場合はそれから更に C 原子を含む成分とその関与する素反応を取り除いた. この反応機構の使用により, メタン空気のブンゼン火炎とスミセル火炎について実験とほぼ一致する火炎面位置を再現

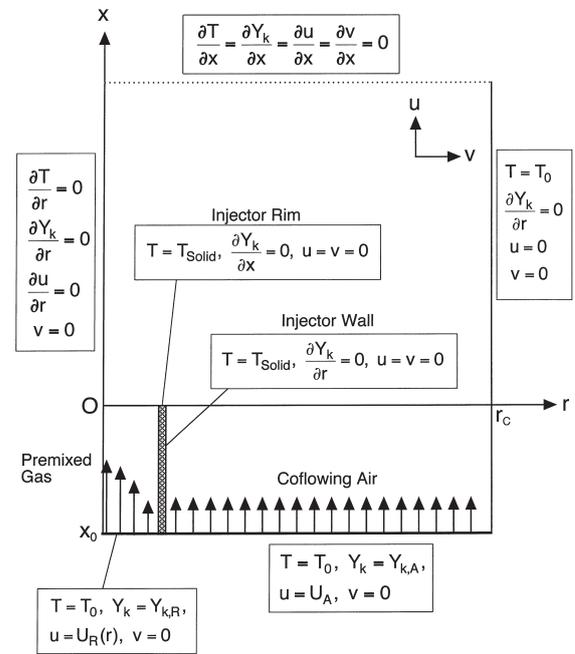


Fig.1 Theoretical model and boundary conditions of an axisymmetric coflow premixed flame.

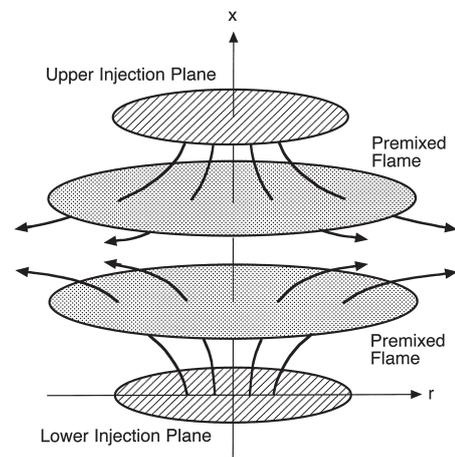


Fig.2 Theoretical model of axisymmetric counterflow premixed flames (twin flames).

できることが確認されている[17]. 計算範囲は, 一次元予混合火炎の場合は温度 400 K の点を $x = 0.05$ cm に固定した座標系において -2.0 cm $\leq x \leq 10.0$ cm, 同軸流予混合火炎の場合は 0.0 cm $\leq r \leq 3.26$ cm, -4.0 cm $\leq x \leq 15.0$ cm, 対向流予混合火炎の場合は 0.0 cm $\leq x \leq 1.5$ cm とした. いずれの火炎の場合も従属変数の勾配や曲率が大きい位置で格子間隔を小さくする不等間格子を用いている. なお同軸流予混合火炎の計算では噴射管内部の流れおよび噴射管金属内部の熱伝導方程式を同時に解いている. 噴射管は内径 5 mm, 外径 6 mm, 材質は SUS304 とし, その比熱と熱伝導率は文献 18 の熱物性値データをもとにして温度の関数として与えた.

本研究で示す結果は全て定常状態の火炎である. 同軸流予混合火炎の計算は非定常計算であるが, 時間ステップを徐々に大きくすることで流れの不安定性による変動を抑え, 最終的に定常状態にした. これは非定常項の数値粘性効果を安定化に利用したものである.

3. 燃料組成

本研究で対象とした CO-H₂-N₂ 混合気の組成はモル分率で CO : H₂ : N₂ = 0.205 : 0.410 : 0.385 である. これは, メタン (CH₄) 1.0 mol を酸素 (O₂) 0.5 mol を含む空気で部分酸化して C 分が全て CO に酸化される一方で, H 分が全て H₂ になるという理想化された場合に対応している. なお, この部分酸化における平衡組成は大体 CO : H₂ : N₂ : CH₄ : CO₂ : H₂O = 0.148 : 0.320 : 0.426 : 0.053 : 0.025 : 0.028 であり, 実際の部分酸化改質後の組成はこれに近いと考えられるが, 本研究では CO と H₂ の混合気の燃焼特性に単純化して調べるため, あえて CH₄, CO₂, H₂O を除外した.

また比較の対象として CH₄-N₂ 火炎および H₂-N₂ 火炎の計算を行ったが, その場合の燃料の組成はモル比で CH₄ : N₂ = 0.640 : 0.360, H₂ : N₂ = 0.633 : 0.367 とした. これらの N₂ 含有率は, 空気との理論混合気の断熱火炎温度が CO-H₂-N₂ 火炎と等しく 2167.2 K となるように決定したもので, 前報の拡散火炎の研究[11]で用いたものと全く同一である. なお, 未燃混合気および同軸流火炎の周囲空気の温度は全て 300 K とした.

4. 結果および考察

4.1. 燃焼速度

図 3 に常圧下における, 当量比 ϕ に対する断熱火炎温度 T_{ad} (上段) および燃焼速度 S_u (下段) を示す. 前者は計算領域を十分広くとった場合の火炎背後の最下流の温度に対応するもので, 火炎温度は燃焼速度にきわめて大きな影響を及ぼすため, ここでは参考のために T_{ad} を示している. なお前述のように $\phi = 1.0$ における T_{ad} は 3 つの燃料で完全に等しい. 図に示すように当量比が 1 付近では 3 つの火炎の T_{ad} の差はごく小さく, また 1 から大きく離れる

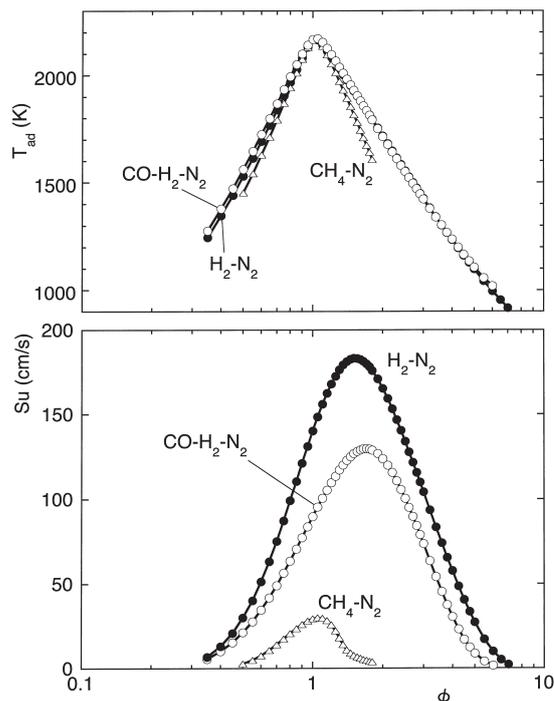


Fig.3 Adiabatic flame temperatures (top) and burning velocities (bottom) at 0.1 MPa as functions of equivalence ratio.

と, CO-H₂-N₂ 火炎と H₂-N₂ 火炎の T_{ad} はほぼ同じであるが, CH₄-N₂ 火炎の温度は多少低くなる. 図中で最高燃焼速度を示すのは, CO-H₂-N₂ 火炎の場合は $\phi = 1.7$ のときで 130 cm/s, H₂-N₂ 火炎の場合は $\phi = 1.5$ のときで 183 cm/s, CH₄-N₂ 火炎の場合は $\phi = 1.05$ のときで 30 cm/s である. そして全当量比範囲において CO-H₂-N₂ 火炎の燃焼速度は H₂-N₂ 火炎よりも低く, CH₄-N₂ 火炎よりも大幅に高い. $\phi = 1$ 付近では火炎温度がほぼ等しいにもかかわらずこのように燃料によって燃焼速度に大きな差が存在しており, 反応機構の違いが大きく現れている. ここで, 燃焼速度が或る程度以上低くなると火炎伝播が困難になり可燃限界に達することから, 図に示したプロット範囲は大体可燃範囲に対応していると考えられる. 図より CO-H₂-N₂ 火炎の可燃範囲は H₂-N₂ 火炎よりやや狭いが, CH₄-N₂ 火炎より大幅に広いことがわかる. このように CO-H₂-N₂ 火炎の燃焼速度と可燃範囲は CH₄-N₂ 火炎よりも H₂-N₂ 火炎にかなり近い.

エンジンなど多くの燃焼機器では高圧下において燃焼が行われるため, 燃焼速度の圧力依存性を調べることは重要である. そこで図 4(a), (b), (c) にそれぞれ CH₄-N₂ 火炎, H₂-N₂ 火炎, CO-H₂-N₂ 火炎における燃焼速度 S_u の当量比 ϕ に対する変化を, 圧力 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 MPa に対して示す. なお, Konnov05 (または 05 以前のバージョン) を用いて得られる高圧下の燃焼速度の実験値との比較による検証は, メタン空気火炎の 1.0 MPa 以下についてのみ行われている[16]. 従ってここに示す CH₄-N₂ 火炎の 1.0 MPa 以上の結果, および H₂-N₂ 火炎と CO-H₂-N₂ 火炎の結果は

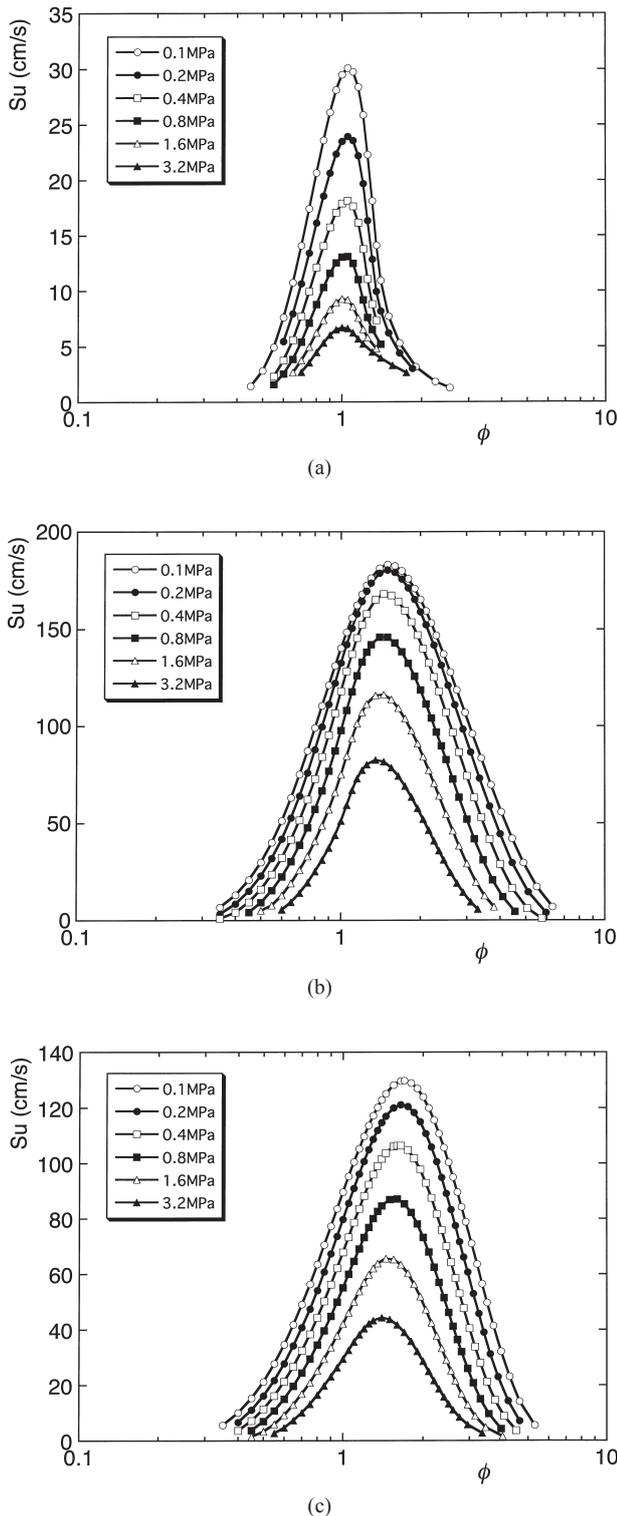


Fig.4 Dependence of burning velocity on pressure: (a) CH₄-N₂ flame, (b) H₂-N₂ flame, and (c) CO-H₂-N₂ flame.

定量的に十分な信頼性が確立されたものではないことを予め記しておく。

図より、いずれの火炎の場合も圧力の上昇に対して全当量比範囲で燃焼速度は単調に減少するが、その減少割合は燃料の種類により異なっていることがわかる。3.2 MPaに

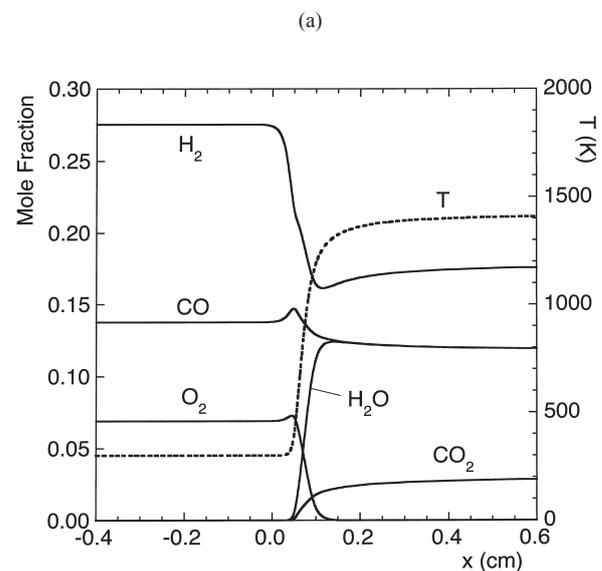
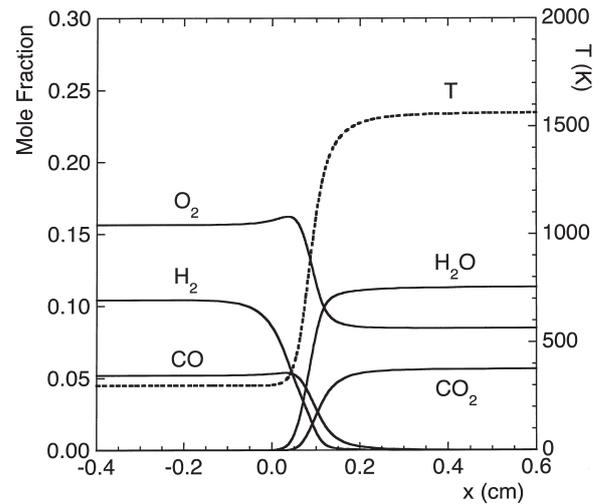
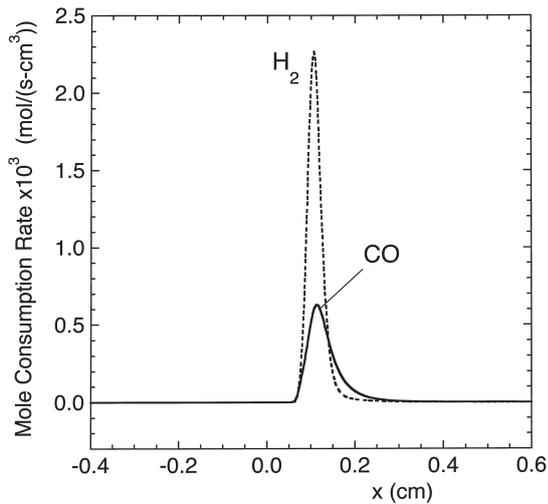


Fig.5 Distributions of temperature and main species of CO-H₂-N₂ one-dimensional premixed flames. (a) $\phi = 0.5$, (b) $\phi = 3.0$.

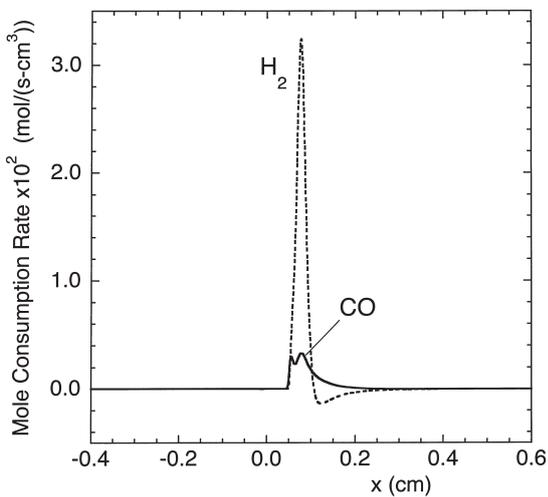
おける最大燃焼速度と 0.1 MPa における最大燃焼速度の比は、CH₄-N₂ 火炎では 22% であるのに対し、H₂-N₂ 火炎では 45%、CO-H₂-N₂ 火炎では 32% である。即ち CH₄-N₂ 火炎の燃焼速度の圧力依存性は非常に大きく、H₂-N₂ 火炎の場合は比較的小さい。そして CO-H₂-N₂ 火炎の圧力依存性はそれらの中間的なものである。

4.2. 一次元予混合火炎の構造

図 5 に CO-H₂-N₂ 混合気を燃料とする一次元予混合火炎の (a) $\phi = 0.5$ および (b) $\phi = 3.0$ における火炎構造を示す。これらの当量比は代表的な希薄条件および過濃条件として採用した。(a) では、火炎帯において H₂ と CO の両者が減少してほぼゼロになり、代わって H₂O と CO₂ が増加するとともに温度が上昇するという標準的な予混合火炎の構造を示しているが、H₂ 濃度が減少を開始する位置は CO よ



(a)



(b)

Fig.6 Mole consumption rate distributions of CO and H₂ in CO-H₂-N₂ one-dimensional premixed flames. (a) $\phi = 0.5$, (b) $\phi = 3.0$.

りかなり上流側に位置し、CO との拡散速度の違いが大きく現れていることは興味深い。一方 (b) においては、火炎帯における H₂ と CO 濃度の変化に顕著な違いが存在する。即ち、火炎通過後に H₂ は約 40 % 濃度が減少しているのに対して CO は約 10 % しか減少していない。なおその際、火炎面付近において CO は一旦増加した後減少して一定値に近づくのに対し、H₂ は逆に一旦減少した後に増加して一定値に近づいている。この CO の一時的な増加は生成によるものでなく、反応帯に向かう H₂ のきわめて速い拡散のために CO が取り残されたものと考えられる。

図 6 に図 5 と同じ条件の火炎における CO と H₂ のモル消費速度分布を示す。ここで負の値は生成を示している。(a) の $\phi = 0.5$ の場合に比べると、(b) の $\phi = 3.0$ の場合は H₂ の

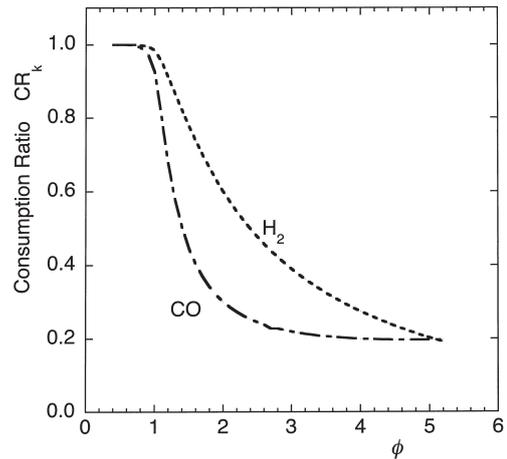


Fig.7 Fuel consumption ratios of CO-H₂-N₂ one-dimensional premixed flames as functions of equivalence ratio.

消費速度が CO より大幅に大きいことがわかる。(b) における H₂ と CO の消費速度の空間積分値の比は未燃混合気中のそれらのモル濃度比である 2 を大幅に超えており、CO に比べて H₂ が選択的に活発に消費されることがわかる。このことが図 5(b) に示した H₂ と CO の濃度減少の振る舞いの違いを生み出している。なお、ここで図 6(b) において H₂ の消費ピークの直後に小さな生成領域が存在することを付け加えておく。これは同軸流予混合火炎の場合にも存在し、その発生メカニズムについては 4.3 節で述べる。

このように H₂ と CO の消費割合が未燃ガス中の濃度比と大きく異なることを広い当量比範囲において確認するため、図 7 に当量比 ϕ による消費率 CR_k の変化を示す。 k 成分の消費率 CR_k は次式で定義した。

$$CR_k \equiv \frac{(CX_k v)_u - (CX_k v)_b}{(CX_k v)_u} = 1 - \frac{X_{k,b} \bar{W}_u}{X_{k,u} \bar{W}_b} \quad (1)$$

ここで、 C は全モル密度、 v は流速、 X_k は k 成分のモル分率、 \bar{W} は平均分子量を表し、添字 u は未燃側、 b は既燃側を表す。 $CR_k = 1$ の場合には未燃ガス中の k 成分が全て消費されたことを示し、 $CR_k = 0$ の場合には全く消費されなかったことを示す。図から、当量比が 1 以下の条件では H₂ と CO のどちらもほぼ完全に消費されているが、1 を超えて過濃条件になると CO は急速に消費されなくなり、その消費率は 0.2 に漸近することがわかる。一方 H₂ の消費率は CO よりもかなり緩やかな勾配で減少するが、当量比 5 付近では CO と同等になる。このように CO-H₂-N₂ を燃料とする一次元予混合火炎においては、過濃側の広い範囲において CO よりも H₂ が多く消費される。特に $\phi = 2.1$ 付近では H₂ と CO の消費率の比が 2.0 もあり、最も大きな違いを示している。

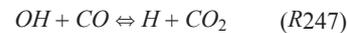
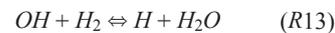
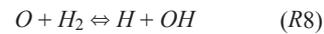
4.3. 同軸流予混合火炎の構造

図 8(a), (b) に CO-H₂-N₂ 同軸流過濃予混合火炎 ($\phi = 2.0$) の温度および発熱速度の分布をそれぞれ示す。予混合気平均噴射速度は $U_R = 400$ cm/s, 周囲空気噴射速度は $U_A = 200$ cm/s である。(b) の発熱速度の分布形状より, 一般の炭化水素過濃予混合火炎と同様に, 内炎と外炎が明確に分離していることが確認できる。また (a) より, 外炎に沿って 1900 K 以上の高温領域が形成されていることがわかる。この当量比条件では内炎背後の温度はかなり低いが, (b) に示すように予混合火炎である内炎における発熱速度は拡散火炎である外炎におけるものより非常に高い。

図 8 と同じ火炎の CO と H₂ の濃度分布を図 9 に, またそれらのモル消費速度分布を図 10 に示す。いずれの図においても (a) が CO, (b) が H₂ を示す。図 9 より, H₂ と CO のいずれも内炎の火炎面において濃度が急激に減少し, 続いて外炎に向かって緩やかに減少するという大体の傾向を示している。ただし細かく見ると, 内炎先端背後ではいずれの濃度も一旦減少し, また H₂ の場合は内炎と外炎の中間地点でわずかな濃度ピークを有するという, 特徴的な分布が確認できる。一方, 下流の外炎先端付近においては H₂ よりも CO の方が高い濃度を保っており, H₂ が CO より上

流側で早く消費されていることがわかる。次に図 10 においては, H₂ と CO の消費速度分布には顕著な違いが存在することがわかる。いずれの火炎も内炎の火炎面において非常に高い消費速度を, また外炎の火炎面に沿ってやや低い消費速度を示すことは共通しているが, 内炎と外炎の間の領域においては, CO の場合は内炎先端近くの微小な生成領域を除き広範囲で緩やかな消費を示しているのに対して, H₂ の場合は逆に広範囲で生成が行われている。

ここで, このように内炎と外炎の間で H₂ が生成される現象をより明確に示すために, 図 11 に軸方向位置 $x = 0.3$ cm における H₂ のモル消費速度の半径方向分布を, また図 12 に同じ位置における H₂ および CO の消費と生成に大きく関与する 3 つの素反応



の反応速度の半径方向分布を示す。ここで $r = 0.11$ cm ~

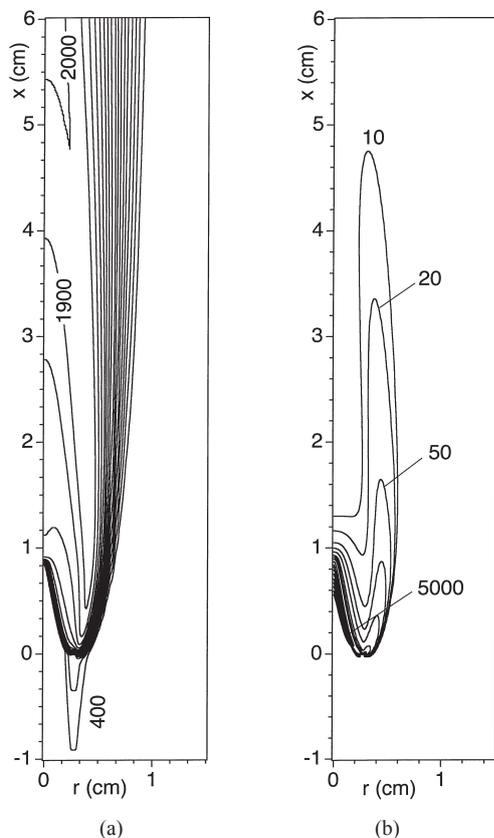


Fig.8 Distributions of (a) temperature and (b) heat release rate in the CO-H₂-N₂ rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$). Contour interval of (a) is 100 K, while contours in (b) are 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 J/cm³-s.

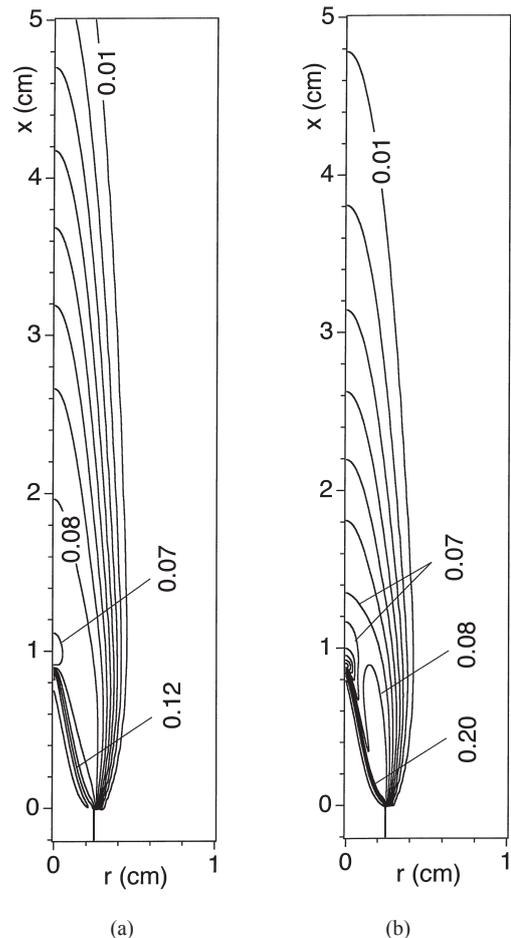


Fig.9 Mole fraction distributions of (a) CO and (b) H₂ in the CO-H₂-N₂ rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$). Contour interval of (a) is 0.01, while contours in (b) are 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15 and 0.20.

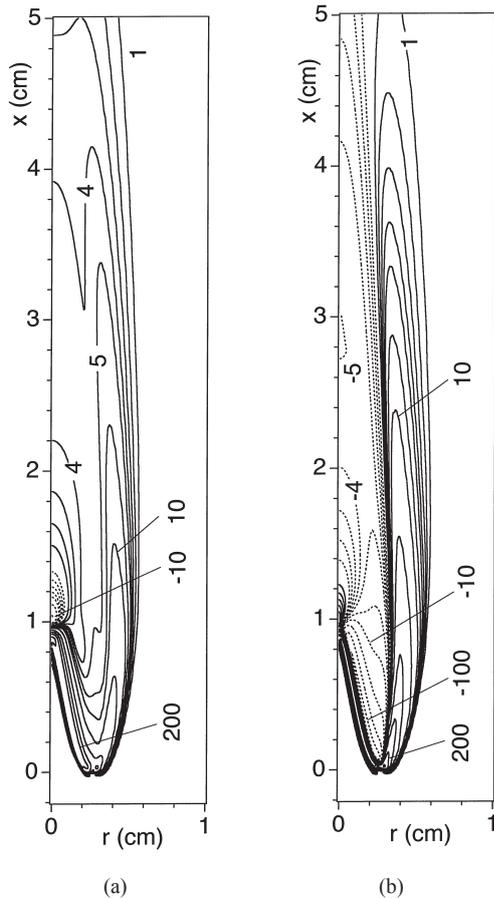


Fig. 10 Mole consumption rate distributions of (a) CO and (b) H₂ in the CO-H₂-N₂ rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$). Unit is [10^{-5} mol/(cm³-s)]. Dashed lines show negative values. Contours are -200, -100, -50, -20, -10, -7, -5, -4, -3, -2, -1, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20, 50, 100 and 200.

0.17 cm 付近における消費速度および 3 つの反応速度の巨大なピークは内炎の反応帯を示している。図 11 から H₂ が $r = 0.18$ cm 付近において生成のピークを持っていることが明確にわかる。また図 12 から、 $r = 0.17$ cm ~ 0.31 cm の範囲における H₂ 生成の多くは R13 の逆反応によってなされていることがわかる。更に R13 と R247 の反応速度の絶対値が大体等しいことから、この領域において CO は OH と R247 により反応して H ラジカルを生成し、その大部分が -R13 により H₂O と反応して H₂ を生成していることがわかる。そのとき OH が生成され、それが再び R247 で用いられる。この反応ルートを模式的に図 13 に示す。図からわかるように、この領域においては H と OH の間で相互変換のループが形成されており、そのループ CH₄-N₂ 火炎を回る過程で CO と H₂O が消費され、一方で CO₂ と H₂ が生成されていることがわかる。この 2 つの反応をまとめると、水性ガスシフト反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ と実質的に同じプロセスが火炎中で進行していることになる。これと全く同じ H₂ 生成現象は CO-H₂-N₂ 同軸流拡散火炎においても見

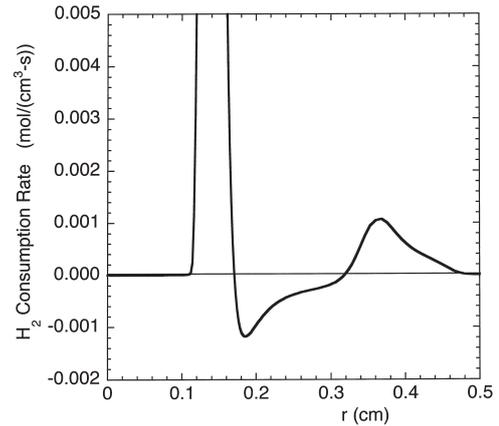


Fig. 11 Radial distribution of H₂ mole consumption rate at $x = 0.3$ cm of the rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$).

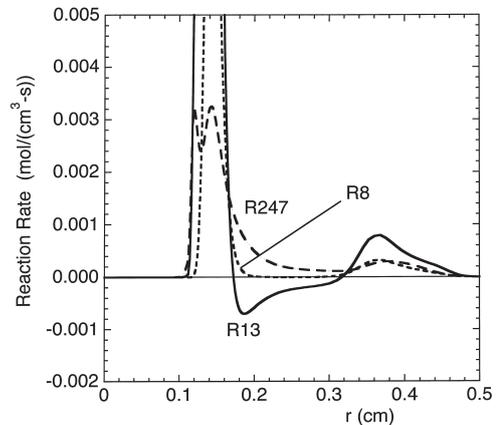


Fig. 12 Radial distributions of main reactions related to CO and/or H₂ at $x = 0.3$ cm of the rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$).

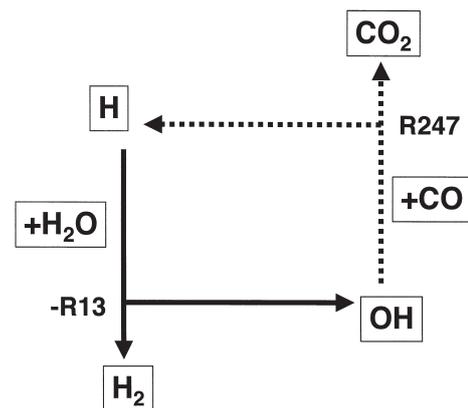


Fig. 13 Schematics of the reaction loop related to CO or H₂ at $x = 0.3$ cm of the rich coflow premixed flame ($\phi = 2.0$).

られる[11]。またメタン空気の一次元過濃予混合火炎の火炎面背後の領域においても、CO と H₂ を多量に含む混合気 が形成されているため、同じ現象が生じることを著者らは確認している。

続いて、図 14(a), (b) に CO-H₂-N₂ 同軸流希薄予混合火炎

($\phi = 0.7$) の温度および発熱速度の分布をそれぞれ示す。予混合気平均噴射速度は $U_R = 200$ cm/s, 周囲空気噴射速度は $U_A = 100$ cm/s である。(b) の発熱速度のピークが予混合火炎面に対応すると考えられるので, (a) における最高温度は火炎面より若干外側に位置しているといえる。また最高温度は中心軸上でなく上流側の火炎面背後に存在することがわかる。

図 14 と同じ火炎の CO と H₂ の濃度分布を図 15 に, またそれらのモル消費速度分布を図 16 に示す。いずれの図においても (a) が CO, (b) が H₂ を示す。図 15 において (a) と (b) を比較すると, H₂ と CO のいずれも火炎面付近で濃度が急激に減少するという分布は似通っているが, H₂ は中心軸上の $x = 2.2$ cm 付近でモル分率 0.01 の等値線が消滅しているのに対して CO の場合は $x = 2.7$ cm 付近まで存在している。即ち, わずかではあるが, 同軸流拡散火炎の場合[11]と同様に H₂ の方が CO より上流側で活発に消費されていることがわかる。このことは, 図 16 において H₂ の消費速度が比較的上流側で高い値を示しながら下流側で急速に減少する一方, CO の消費速度は下流の先端付近におい

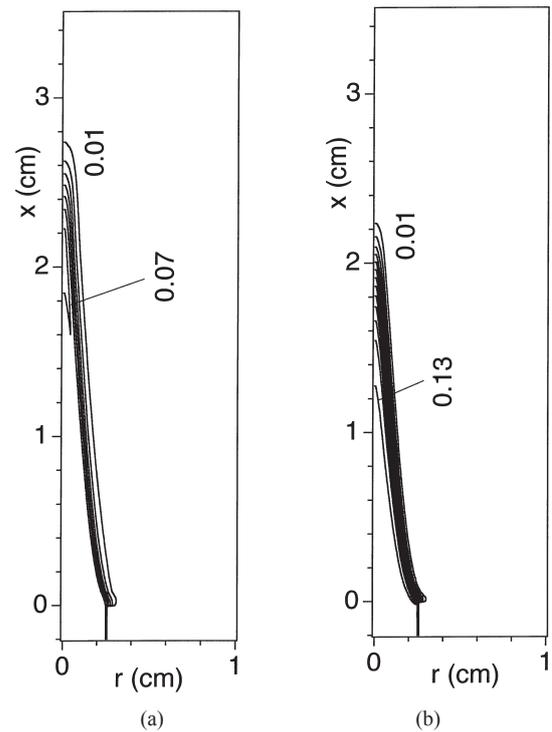


Fig. 15 Mole fraction distributions of (a) CO and (b) H₂ in the lean coflow premixed flame ($\phi = 0.7$). Contour interval is 0.01 in each case.

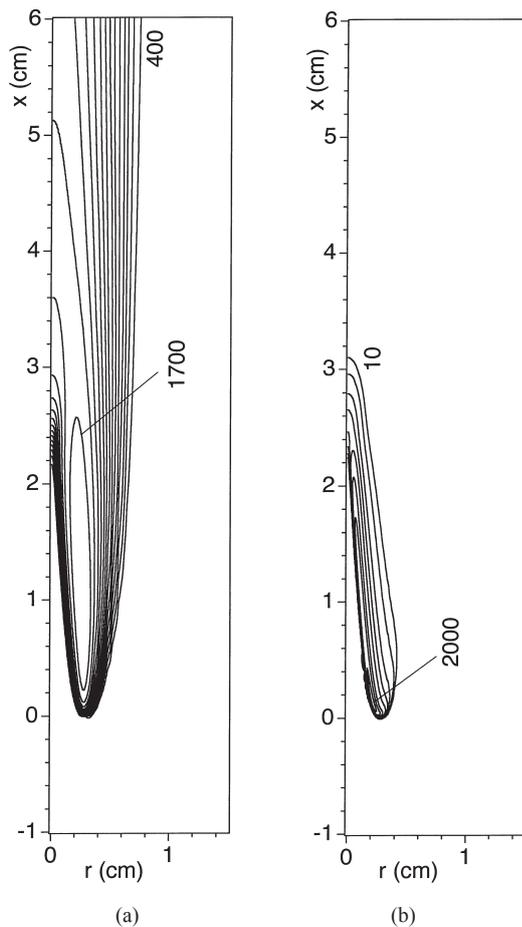


Fig. 14 Distributions of (a) temperature and (b) heat release rate in the CO-H₂-N₂ lean coflow premixed flame ($\phi = 0.7$). Contour interval of (a) is 100 K, while contours in (b) are 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 J/(cm³-s).

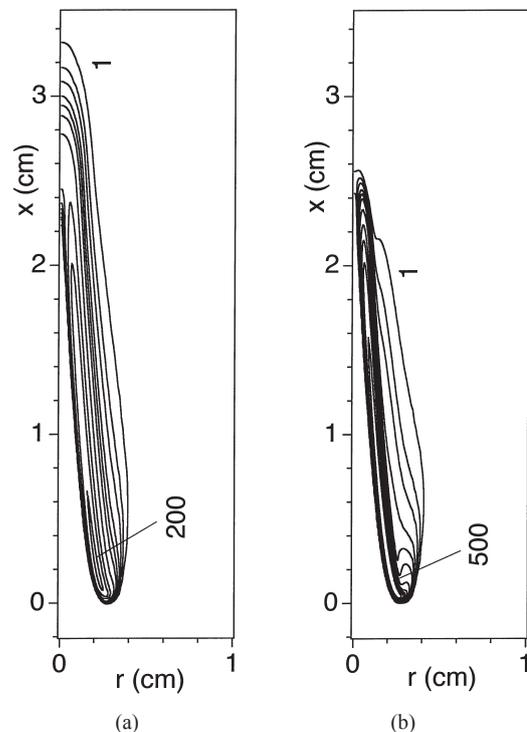


Fig. 16 Mole consumption rate distributions of (a) CO and (b) H₂ in the CO-H₂-N₂ lean coflow premixed flame ($\phi = 0.7$). Unit is [$\times 10^{-5}$ mol/(cm³-s)]. Contours are 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20, 50, 100, 200 and 500.

ても或る程度以上の値を示していることから明確にわかる。そして火炎先端の $x = 2.6 \text{ cm}$ より下流の領域ではほぼ CO のみが消費されている。図 16(a), (b) のいずれにおいても生成領域は確認されず、図 10 に示した過濃条件の火炎とは明らかに構造が異なっている。

4.4. 対向流予混合火炎

図 17(a), (b), (c) に各々 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ($\phi = 0.8$), $\text{H}_2\text{-N}_2$ ($\phi = 0.6$), $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ ($\phi = 0.6$) を燃料とする対向流予混合火炎における、予混合気噴射流速 U_R に対する火炎温度 T_b の変化を示す。なお T_b は 2 つの火炎面の中間地点、即ち淀み面における温度とした。消炎点に対応する図中の「折り返し点」の導出には 1-Point Flame Controlling Method による応答曲線導出手順を用いた[19]。比較のため各図中に直線で断熱火炎温度 T_{ad} も併せて示している。ここで燃料希薄条件に限定したのは、不足成分としての燃料の拡散速度の違いがルイス数効果として現象に明示的に現れることを期待したからである。なお $\text{CH}_4\text{-N}_2$ のみ当量比 ϕ を 0.8 としたのは、0.6 では希薄可燃限界に近すぎて数値計算上も安定に火炎を形成しにくいからである。

まず $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 火炎の場合、流速が低いときは火炎温度と断熱火炎温度はほぼ等しいが、流速の増加に従って滞在時間が減少し、火炎面背後における反応が未完のまま淀み面に達するため火炎温度は減少する。そして限界流速 455 cm/s において消炎に達する。一方 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎の場合、流速が増加して火炎伸張が大きくなるにつれて火炎温度は上昇し、 $U_R = 618 \text{ cm/s}$ において最大値 1873 K をとっている。その後火炎温度は減少に転じ、 $U_R = 6250 \text{ cm/s}$ で消炎に達する。この火炎温度の最大値は断熱火炎温度よりも 180 K 高く、伸張する予混合火炎が受けるルイス数効果である拡散熱的不均衡[20]が生じていることを示唆している。 $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎の場合の応答曲線も $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎と同様な傾向を示している。火炎温度の最大値は $U_R = 285 \text{ cm/s}$ にお

ける 1833 K で、断熱火炎温度より 108 K 高く、やはり拡散熱的不均衡が生じていると考えられる。

ここで、上に述べた拡散熱的不均衡の発生機構を詳しく調べるため、図 18, 19, 20 にそれぞれ $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 火炎、 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎、 $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎の燃料濃度と温度の分布 (上段) および熱伝導による熱流束、燃料の拡散流束の分布 (下段) を示す。噴射流速はそれぞれ $U_R = 200 \text{ cm/s}$, 648 cm/s , 275 cm/s である。この $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎と $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎の流速条件は火炎温度 T_b が最大値をとる条件に近い。なお、各燃料成分の拡散流束には未燃ガス温度におけるそれぞれの燃焼熱をかけることにより、熱流束と同じ次元に変換している。これは、その燃料の質量が、それにより潜在的に発生し得る熱と等価であるという考えに基づいている。

図 18 において熱伝導による熱流束と燃料である CH_4 の拡散流束を比較すると、符号が逆で絶対値が大体等しい分布であることがわかる。やや拡散流束の絶対値が大きいがその差は小さく、不足成分である燃料の拡散と熱流束はほぼ均衡していると言える。一方図 19 の場合 H_2 の拡散流束は熱流束よりかなり大きく、絶対値の最大値で 2 倍以上の値を示している。これは H_2 の非常に高い拡散速度によるもので、これにより火炎面に流入する化学エンタルピーが流出する熱エンタルピーを超過して図 17(b) に示すように火炎温度が断熱火炎温度より上昇している。図 20 の $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎の場合は燃料として CO と H_2 の両者を考える必要があるが、これらの拡散流束の和と熱流束を比較すると、 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎と同様に拡散流束の方がかなり大きな値を示しており、そのため図 17(c) に示すように火炎温度が断熱火炎温度より上昇する。ここで図 20 に示した CO と H_2 の拡散流束の最大値の比は 1 : 5.04 であるが、未燃混合気中の両者のモル濃度比が 1 : 2 であり、それにそれぞれの燃焼熱をかけた比である 1 : 1.71 と比較すると、 CO に比べて H_2 が選択的にきわめて速く火炎面に流入していることがわかる。なお CO のみの拡散流束の最大値は熱伝導によ

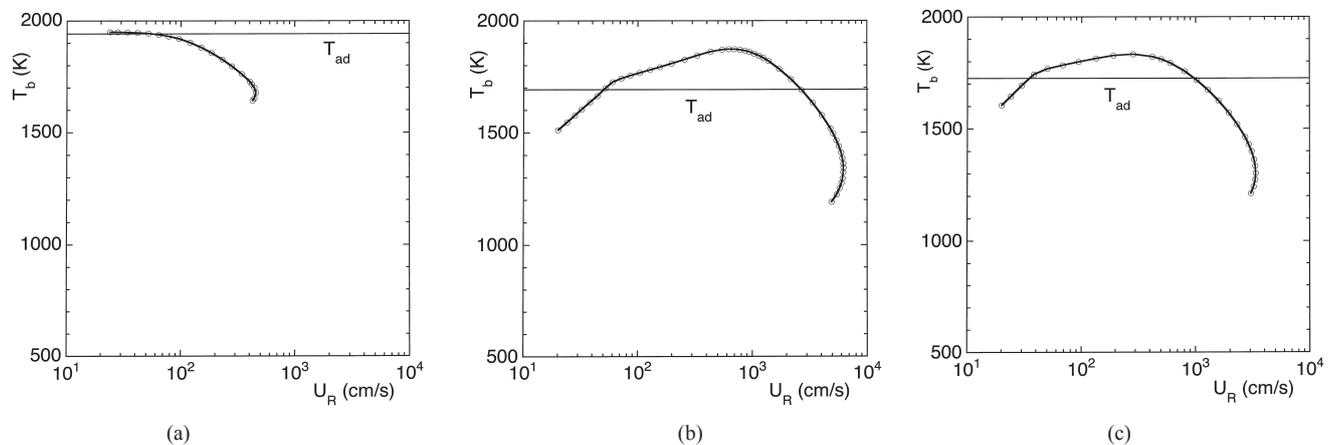


Fig.17 Maximum flame temperature of the counterflow premixed flames as functions of the injection velocity. (a) $\text{CH}_4\text{-N}_2$ flame, (b) $\text{H}_2\text{-N}_2$ flame, and (c) $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ flame. Equivalence ratios are 0.8, 0.6 and 0.6, respectively.

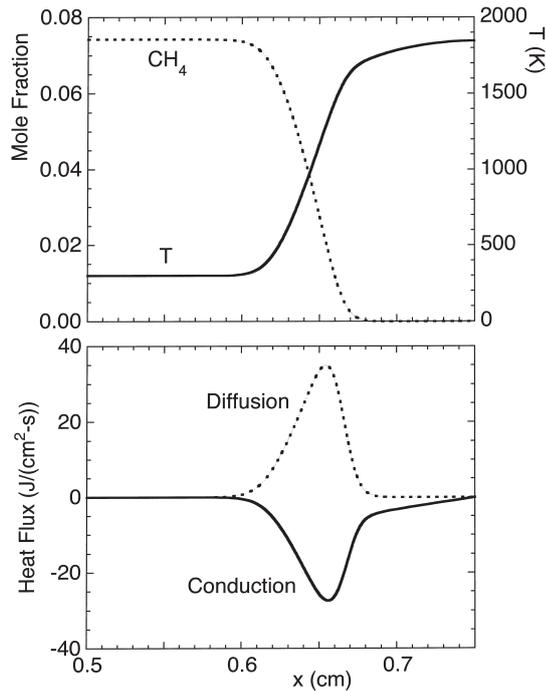


Fig.18 Distributions of fuel concentration and temperature (top), and the fluxes of fuel diffusion and heat conduction (bottom) of the $\text{CH}_4\text{-N}_2$ counterflow premixed flame ($\phi = 0.7$) at $U_R = 200$ cm/s. Diffusion flux of the fuel is weighted by the heat of combustion of CH_4 .

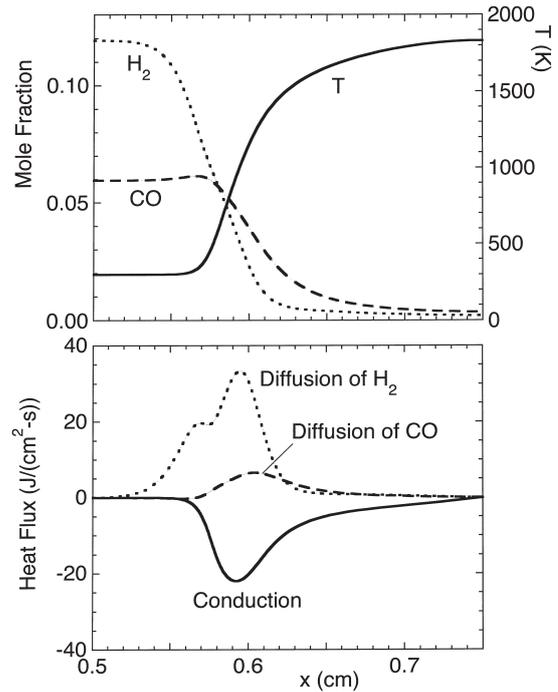


Fig.20 Distributions of fuel concentration and temperature (top), and the fluxes of fuel diffusion and heat conduction (bottom) of the $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ counterflow premixed flame ($\phi = 0.5$) at $U_R = 275$ cm/s. Diffusion fluxes of CO and H_2 are weighted by the heat of combustion of CO and H_2 , respectively.

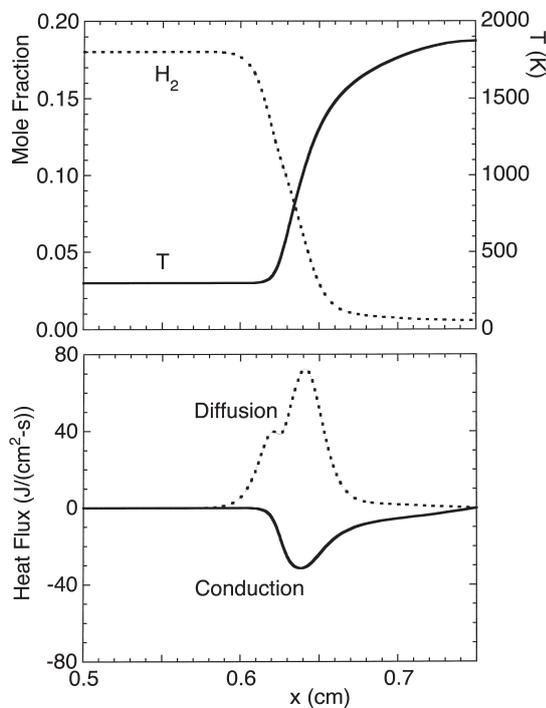


Fig.19 Distributions of fuel concentration and temperature (top), and the fluxes of fuel diffusion and heat conduction (bottom) of the $\text{H}_2\text{-N}_2$ counterflow premixed flame ($\phi = 0.5$) at $U_R = 648$ cm/s. Diffusion flux of the fuel is weighted by the heat of combustion of H_2 .

る熱流束の絶対値の最大値の30%であり、未燃混合気中の燃料の発熱量の中で CO が占める割合である37%に近いことから、 CO に限って言えば顕著な拡散熱的不均衡を引き起こしてはいない。このことから、 $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎において火炎温度が断熱火炎温度を大きく超過するのは、 H_2 のきわめて速い拡散による拡散熱的不均衡が原因であることは明白である。

5. 結論

メタンを空気で部分酸化して得られる $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 混合気と空気の一次元予混合火炎、同軸流予混合火炎および対向流予混合火炎の詳細反応数値計算を行い、その燃焼速度や火炎構造、火炎伸張に対する応答について調べた。またその火炎と理論混合気の断熱火炎温度が等しくなるように組成を設定した $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎および $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 火炎との比較を行った。その結果以下の結論を得た。

(1) $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ 火炎の燃焼速度と可燃範囲は $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎に近く、 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 火炎とは大きく異なる。また燃焼速度の圧力依存性は $\text{H}_2\text{-N}_2$ 火炎と $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 火炎の中間的なものである。

(2) $\text{CO-H}_2\text{-N}_2$ を燃料とする過濃予混合火炎においては、未燃混合気中の濃度割合に比べて、 CO よりも H_2 の方が選択的に多く消費される。

(3) CO-H₂-N₂ 同軸流過濃予混合火炎においては, H₂ は比較的上流で消費される一方, CO は内炎と外炎の広範囲において消費される。また H₂ は内炎と外炎の間に広い生成領域が存在するが, これは CO と H₂O から H₂ と CO₂ が生成されるという, 水性ガスシフト反応と実質的に同じ現象が生じているためである。この現象は CO-H₂-N₂ を燃料とする過濃予混合火炎と拡散火炎全般において生じるものである。

(4) CO-H₂-N₂ 同軸流希薄予混合火炎においては, H₂ は比較的上流側の火炎面で消費される一方, CO は下流の火炎先端付近も含む広い範囲で消費される。

(5) 対向流予混合火炎において, 火炎伸張に対する CO-H₂-N₂ 火炎の応答は H₂-N₂ 火炎の場合とよく似ており, 噴射流速範囲によっては, ルイス数効果である拡散熱的不均衡のため最高温度が断熱火炎温度を大きく越える。

References

1. A.G. Gaydon and H.G. Wolfhard, *Flames*, 3rd ed. (1970) pp.12-13.
2. M.D. Smooke, R.E. Mitchell, and D.E. Keyes, *Comb. Sci. Tech.*, 67 (1989) 85-122.
3. C.K. Westbrook, F.L. Dryer, *Proc. Combust. Inst.* 18, (1981) 749-767.
4. V.V. Lissianski, V.M. Zamansky, and W.C. Gardiner, Jr., in *Gas-Phase Combustion Chemistry*, (W.C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, 1999, pp.21-31.
5. M. Drake, *Proc. Combust. Inst.* 21 (1986) 1579-1589.
6. A.R. Masri and R.W. Dibble, *Proc. Combust. Inst.* 22 (1988) 607-618.
7. R.S. Barlow, G.J. Fiechtner, C.D. Carter, and J.-Y. Chen, *Combust. Flame* 120 (2000) 549-569.
8. Y. Kawano and Y. Onuma, *Trans. Japan Society of Mechanical Engineers* B68-667 (2002) 284-289. (in Japanese).
9. M.K. Mishra, R. Yetter, Y. Reuven, H. Rabitz and M.D. Smooke, *Int. J. Chemical Kinetics*, 26, 437-453, 1994.
10. M.C. Drake and R.J. Blint, *Combust. Sci. Tech.* 61 (1988) 187-224.
11. M. Nishioka, T. Yamada, D. Kawamata and Y. Kawaguchi, "Combustion Characteristics of Carbon Monoxide-Hydrogen-Nitrogen Coflow Diffusion Flame", *Journal of the Combustion Society of Japan*, in press, (in Japanese).
12. M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa and T. Takeno, *Dynamics of Gaseous Combustion, Prog. Astronaut. Aeronaut.* 151, AIAA, (1993) 141-162.
13. R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Sandia Report, SAND89-8009, 1990.
14. R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller, Sandia Report, SAND86-8246, 1986.
15. R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller, Sandia Report, SAND85-8240, 1985.
16. A.A. Konnov, *Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion. Release 0.5*, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
17. M. Nishioka, Y. Ishigami, H. Horii, Y. Umeda, Y. Nakamura, "NO_x Reduction Mechanism of a Methane-Air Smithells Flame", *Combust. Flame*, in press.
18. *JSME Heat Transfer Handbook*, Japan Society of Mechanical Engineers, Maruzen, 1993. p.371. (in Japanese).
19. M. Nishioka, C.K. Law, T. Takeno, *Combust. Flame* 104 (1996) 328-342.
20. C.K. Law, *Proc. Combust. Inst.* 22, (1988) 1381-1402.