

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

炭素やホウ素といった高エネルギー密度燃料粒子の
燃焼完結に不可欠な条件に関して

牧野 敦

2013年2月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

炭素やホウ素といった 高エネルギー密度燃料粒子の燃焼完結に不可欠な条件に関して*

牧野 敦^{*1}

Critical Conditions for the Particle Burn-out of High-Energy-Density Fuels, Such as Carbon and/or Boron

Atsushi MAKINO^{*1}

Abstract

Solid elements with high volumetric and/or gravimetric heating values, so-called the high-energy-density fuels, have attracted special interests as fuels that can contribute much for enhancing performance of propellants. In the present study, endeavor has been made, not only numerically but also analytically, to elucidate the critical condition that the high-energy-density fuels can move to the combustion after the initial heating. Material chosen for this aim, as a representative fuel, is the solid carbon whose combustion characteristics have well been understood, by virtue of basic researches for the coal combustion, compared to the others. It is found from numerical calculations that there appear abrupt increases in the particle burn-out time when the dominant parameters, such as the initial particle size, oxygen concentration, ambient temperature, and pressure, are below the critical values, respectively. In addition, by conducting asymptotics for the particle in the quasi-steady state established after the initial heating, in the same manner as that for the spontaneous ignition of gaseous combustibles, conducted in the 1930s, it has succeeded in analytically deriving the lower bound of particle size to be burned completely, as well as the critical condition for the surface reaction to be activated. A comprehensive parameter, consisting of the initial particle size, oxygen concentration, and ambient pressure, has also been obtained, which only depends on the ambient temperature. A fair degree of agreement has further been demonstrated between the present analytical results and experimental data in the literature, as far as the trend and the approximate magnitude are concerned, suggesting that the present analysis has captured the essential feature of the phenomena considered.

As for the combustion of boron particles, after removal of oxide films on the particle surfaces at high temperatures, by conducting the same analysis as that for the carbon particle, not only the lower bound of the particle size, but also the comprehensive parameter can be derived, with presenting fair agreement between the analytical and experimental results.

概 要

高エネルギー密度燃料と呼ばれる高い発熱量を有する固体の元素は、推進薬の高性能化に寄与しうる燃料として注目されている。ここでは、高エネルギー密度燃料が加熱された後、燃焼へと移行しうる条件について、数値的・解析的に調べている。検討対象として取り上げた固体は固体炭素で、石炭燃焼の基礎研究でも用いられてきたがゆえに、他の物質に比べて燃焼特性が格段によく把握されており、ここではこれを高エネルギー密度燃料のモデル燃料として用いている。その結果、初期粒径、雰囲気温度、圧力、酸素濃度などがある値以下となると、燃焼時間が急増することが数値計算により見出された。また、初期加熱が終了し温度が準定常状態に到達した粒子に対して、可燃性気体の自己着火と同様の解析手法（漸近解析法）を適用することにより、表面反応が活性化されうる条件や粒径の下限界が解析的に導出された。さらに、初期粒径、酸素濃度、雰囲気圧力から構成される包括パラメータも導出され、しかも、これが雰囲気温度のみの関数となっていることが判明した。その上、本解析結果は、文献中の実験結果と傾向ならびに概略値が一致しており、本解析が現象の本質を捉えていることが明らかになった。

また、ホウ素粒子の燃焼に関しても、粒子表面に形成される酸化被膜が高温で除去された後の燃焼状況では、炭素粒子の燃焼と全く同様な取扱いが可能で、限界粒径ならびに包括パラメータが同様に求められたし、解析結果と文献中の実験結果とは傾向ならびに概略値の一致が確認された。

* 平成 24 年 6 月 14 日受付 (received 14 June, 2012)

*1 研究開発本部 ジェットエンジン技術研究センター

(Jet Engine Technology Research Center, Aerospace Research and Development Directorate)

記号

A	表面ダムケラ数
a	よどみ速度勾配 (補遺の中)
B	表面反応の頻度因子
Bo	ボルツマン数
C	固体と気体の比熱の比
c	比熱
D	拡散係数
Da	ダムケラ数
E	活性化エネルギー
f	流れ関数 (補遺の中)
K	発熱寄与の係数または燃焼率補正係数 (補遺の中)
m	燃焼率
P	圧力
Q	表面反応と気相反応の発熱量の比
q	発熱量
R	無次元半径
r	粒子半径
T	温度
Ta	活性化温度
t	時間
W	分子量
Y	質量分率
α	熱損パラメタまたは量論質量比 (補遺の中)
β	移動数 (transfer number)
Δ	発熱速度または修正気相ダムケラ数 (補遺の中)
δ	炭素の場合: CO_2 と C の質量比; ホウ素の場合: B_2O_3 と B の質量比
ε	放射率
e	微小パラメタ
η	酸化剤濃度の摂動項 (補遺の中)
ϑ	温度の摂動項
λ	気相火炎形成パラメタ (補遺の中)
μ	粘性係数 (補遺の中)
ν	量論係数
ρ	密度
σ_{sb}	ステファン-ボルツマン定数
τ	無次元時間

下添字

A	水蒸気または表面 $C-H_2O$ 反応
B	ホウ素
C	炭素
F	炭素の場合: CO ; ホウ素の場合: BO
g	気相反応

I	気相火炎の形成
O	炭素の場合: 酸素または表面 $C-O_2$ 反応; ホウ素の場合: 酸素または表面 $B-O_2$ 反応
P	炭素の場合: 二酸化炭素または表面 $C-CO_2$ 反応; ホウ素の場合: B_2O_3 または表面 $B-B_2O_3$ 反応
s	表面または表面反応
0	初期または基準状態
∞	雰囲気
	上添字
\sim	無次元または量論重み付

1. 緒論

高エネルギー密度燃料 (high-energy-density fuel) と呼ばれる高発熱量の固体元素は、推進薬の高性能化つまり推力増強に寄与する可能性を秘めているため、推進工学の分野では注目されている。しかも、燃料タンクの容積に制約が課せられる宇宙航空分野においては、燃料候補の選定に際し、単位質量あたりの発熱量よりも単位体積あたりの発熱量が重視されている。すでに実用に供されているアルミニウム (Al) を除けば、高エネルギー密度燃料として注目されている元素にはホウ素 (B)、チタニウム (Ti)、ジルコニウム (Zr) などがあるが、これらほどではないにしても、その存在を主張しうる立場にあるのが炭素 (C) である (図 1 参照)。そもそも炭素の燃焼は、石炭燃焼の基礎特性把握のために実施されてきており、その多岐にわたる膨大な研究成果は総説論文¹⁻¹¹⁾を通して知ることが可能である。とはいえ、炭素の燃焼は何もエネルギー関連分野に限定された課題ではなく、宇宙航空関連の分野においても、アブレーション材料の性能評価とか、炭素-炭素複合材の健全性評価とかに関連して調べられてきている。それゆえ、その燃焼特性については他の物質に比べて格段によく把握されていると言っても、あながち過言ではない。このため、炭素を高エネルギー密度燃料のモデル燃料と位置付け、種々の影響因子の解明に用いるとともに、得られた知見を有望視される燃料に適用してやれば、高エネルギー密度燃料の実用化促進に弾みがつくとの主張が、1960年代、1970年代には繰り返し唱えられていた。

炭素粒子の燃焼は、微粉炭燃焼の基礎研究として、実験的にも解析的にも種々実施されてきており、研究成果は総説論文¹⁻¹¹⁾に記載されている。ところが、炭素粒子の燃焼完結時間に及ぼす粒子径の影響に関しては報告例が少なく、これを最短とする条件が存在するのか否かについても明確でないのが現状である。事実、燃焼完結に

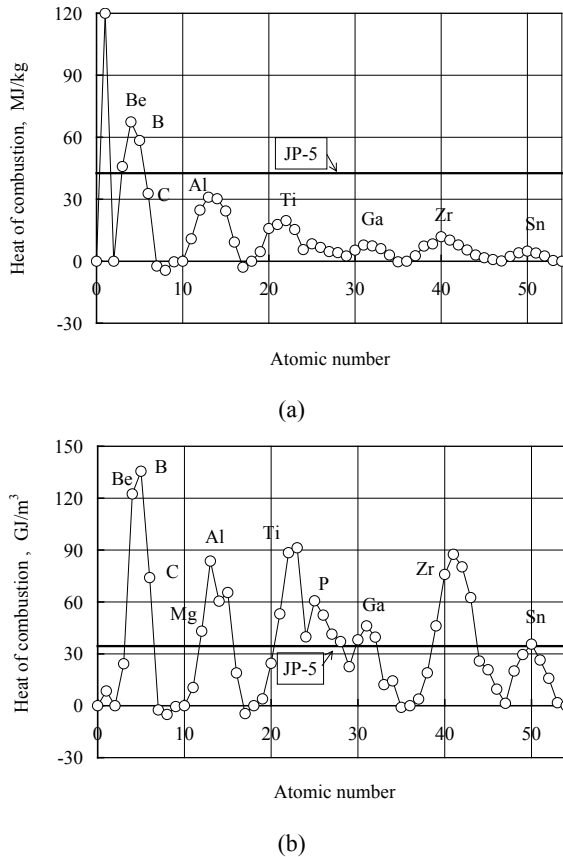


図1 原子番号と発熱量との関係；
(a) 単位質量あたり；(b) 単位体積あたり。

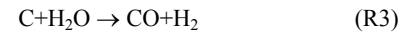
関する定性的理解は、Spalding¹²の準定常解析の域に留まったままで、拡散律速にて進行する d^2 -則に従い、粒子径の減少にともない燃焼完結時間が短くなるというものである。しかも、この前提ゆえか、空気吸入式ロケット¹³や高性能固体推進薬¹⁴の研究開発においてさえも、高エネルギー密度燃料の粒径選定に特段の検討・配慮がなされた形跡は、これを見出すことができない。それどころか、性能向上のためにナノサイズ粒子の使用^{14, 15}すら試みられており、しかも徒労に終わっている例が多い。

燃焼完結時間に及ぼす粒径の影響については、炭素（黒鉛）粒子を解析対象とし、数値解析により、粒径がある値以下では燃焼完結時間が急増することが報告されている¹⁶。しかしながら、着火の限界という観点からの解析的検討は、数値計算だけでは全く不十分と言わざるを得ず、解析的な取扱いが長らく切望されてきた。ここでは、粒子が初期加熱を経た後の準定常の状態に着目することにより、着火の限界に及ぼす粒径の影響を解析的に調べたのでこれを報告する。また、得られた知見については、黒鉛粒子だけではなくホウ素（結晶質）粒子に対しても、その適用可能性を検討したので、これも合わせて報告する。

2. 解析

2.1 解析モデル

ここでは、静止雰囲気（温度 T_∞ 、圧力 P_∞ 、酸素質量分率 Y_{O_∞} ）中の単一固体粒子（温度 T_s 、粒径 $2r_s$ ）の燃焼を考える。表面反応としては



を、また、包囲火炎を形成する気相反応としては、総括反応の



を考える¹⁷。なお、粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下の粒子については、気流に乗った状態で運ばれつつ燃焼が進行するため¹⁸、静止雰囲気中での取扱いは妥当な仮定となっている。なお、当面は、代表的な固体粒子として炭素（黒鉛）を想定して、数値計算ならびに解析を実施していく。

2.2 燃焼率

解析にて用いる支配方程式について、これらの導出や式変形を記述するところから説明を開始したのでは、記述が冗長となり、読者の興味を削ぐことにもなりかねないため、これらについては補遺Aにまとめて記述し、必要に応じて適宜、関連の式を引き出して用いることとする。燃焼率については、補遺AのA-1節に記述されているように、表面反応の反応次数がいずれも1次と見なせるのであれば、単位時間あたりに表面から放出される質量を用いて表すことができ、無次元燃焼率 $\tilde{m} [= m/(4\pi\rho_\infty D_\infty r_s)]$ は次式となる。

$$\delta \tilde{m} = A_{s,O}(\tilde{Y}_{O_s}) + A_{s,P}(\tilde{Y}_{P_s}) + A_{s,A}(\tilde{Y}_{A_s}). \quad (1)$$

ここで、重み付質量分率 $\tilde{Y}_i = Y_i(v_i W_P)/(v_i W_i)$ 、質量比 $\delta = W_P/W_C$ と定義している。さらに、 Y は質量分率、 W は分子量、 v は量論係数、 ρ は密度、 D は拡散係数、添字C, O, P, Aはそれぞれ炭素、酸素、二酸化炭素、水蒸気である。表面ダムケラ数は、

$$A_{s,i} = \frac{B_{s,i} r_s}{D_\infty} \left(\frac{T_\infty}{T_s} \right) \exp\left(-\frac{T a_{s,i}}{T_s} \right), \quad (i=O, P, A) \quad (2)$$

で定義され、 $B_{s,i}$ は頻度因子、 $Ta_{s,i}$ は活性化温度、添字 O, P, A はそれぞれ表面 C-O₂, C-CO₂, C-H₂O 反応を示している。これらの反応性は表 1 に記載されており、文献¹⁷にて使用した値と同一である。なお、表面反応の頻度因子 $B_{s,i}$ は、通常、大きな数値を有しているものの、これを打ち消すほどの小粒径の粒子を用いた場合には、表面ダムケラ数は言うまでもなく、式(1)で算出される燃焼率までも 0 となり、当然の帰結として、燃焼が進行しえなくなるということで、これは留意しておかなければならない重要な点である。

気相反応速度が有限の場合、炭素表面における酸化剤濃度 (Y_i)_s は数値計算により決定されなければならないものの、この反応速度が 0 または ∞ の場合には、解析解が存在する。しかも、粒径が 100 μm ないしはこれ以下では、粒子温度が 1700 K 以上となっても大気圧下では気相中に包囲火炎が形成されえないこと¹⁶がすでに判明している(補遺 A の A-6 節参照)。また、高圧下であっても 1.0 MPa であれば粒径 60 μm 以下、5.0 MPa であれば 10 μm 以下となれば気相火炎が形成されないことも確認されている。ちなみに、気相火炎が形成されない理由は、液滴¹⁹であれ炭素(黒鉛)粒子¹⁶であれ、直径が 100 μm 以下では、これらの半径で評価される拡散特性時間 $r_{s,0}^2/D_\infty$ が反応特性時間に比べて小さくなりすぎるためである。気相火炎が形成されえないということであれば、**気相反応凍結モデル**(補遺 A の A-3 節参照)を用いることにより、炭素表面での酸化剤濃度は次のように表示される。

$$\left(\tilde{Y}_i\right)_s = \frac{\tilde{Y}_{i,\infty}}{1 + \beta + A_{s,i}(\beta/\tilde{m})}, \quad (i=O, P, A). \quad (3)$$

ここで、式中の β は transfer number¹²で、 $\tilde{m} = \ln(1 + \beta)$ の関係(補遺 A の A-2 節参照)が存在している。さらに、 $\beta/(1 + \beta) \approx \tilde{m}$ という近似関係式²⁰(補遺 A の A-4 節参照)を用いれば、次式のような β の陽的表示が可能である。

$$\beta \approx \left(\frac{A_{s,O}}{1 + A_{s,O}} \right) \left(\frac{2W_C}{W_O} Y_{O,\infty} \right) + \left(\frac{A_{s,P}}{1 + A_{s,P}} \right) \left(\frac{W_C}{W_P} Y_{P,\infty} \right) + \left(\frac{A_{s,A}}{1 + A_{s,A}} \right) \left(\frac{W_C}{W_A} Y_{A,\infty} \right). \quad (4)$$

2.3 過渡的变化

粒子温度ならびに粒径の過渡的变化は、次式^{16,21}(補遺 A の A-7 節参照)で記述される。

$$\frac{C}{3} R^2 \frac{\rho_C r_{s,0}^2}{\rho_\infty D_\infty} \frac{d\tilde{T}}{dt} = \left(\frac{d\tilde{T}}{d\tilde{r}} \right)_s - \tilde{m}(1 - C)(\tilde{T}_s - \tilde{T}_0) + Q_{s,O} A_{s,O,0} R \tilde{Y}_{O,s} + Q_{s,P} A_{s,P,0} R \tilde{Y}_{P,s} + Q_{s,A} A_{s,A,0} R \tilde{Y}_{A,s} - \frac{\varepsilon R}{Bo} (\tilde{T}_s^4 - \tilde{T}_\infty^4), \quad (5)$$

$$\frac{\rho_C r_{s,0}^2}{\rho_\infty D_\infty} \frac{dR}{dt} = -2\tilde{m}. \quad (6)$$

ここで、 T_0 は基準温度で、使用している変数とパラメータは以下のとおりである。

$$R = \frac{r_s}{r_{s,0}}, \quad C = \frac{c_C}{c_p}, \quad \tilde{T} = \frac{v_P W_P}{v_F W_F} \frac{c_p T}{q^o}, \quad (7)$$

$$Q_{s,i} = \frac{W_C q_{s,i}}{W_F q^o}, \quad Bo = \frac{\rho_\infty D_\infty c_p}{\sigma_{SB} r_{s,0}} \left(\frac{c_p W_P}{W_F q^o} \right)^3. \quad (8)$$

さらに、 t は時間、 q^o は気相 CO - O₂ 反応の発熱量、 $q_{s,i}$ は表面反応の発熱量(炭素単位質量あたり)、 Bo はボルツマン数、 σ_{SB} はステファン-ボルツマン定数、 ε は放射率である。個別の数値としては、発熱量として $q^o = 10.08$ MJ/kg、 $q_{s,O} = 9.28$ MJ/kg、 $q_{s,P} = -14.23$ MJ/kg、 $q_{s,A} = -10.86$ MJ/kg を用いており、そこで、 $Q_{s,O} = 0.39$ 、 $Q_{s,P} = -0.61$ 、 $Q_{s,A} = -0.46$ となっている。また、固体と気体の比

表 1 炭素表面で進行する表面反応の頻度因子と活性化温度¹⁷

Surface Reaction	Oxidizer	Symbol of Oxidizer i	Frequency Factor $B_{s,i}$ (m/s)	Activation Temperature $Ta_{s,i}$ (K)	Activation Energy $E_{s,i}$ (kJ/mol)
C-O ₂	Oxygen	O	4.1×10^6	2.15×10^4	179
C-CO ₂	Carbon Dioxide	P	1.1×10^8	3.25×10^4	270
C-H ₂ O	Water Vapor	A	2.0×10^7	3.26×10^4	271

熱比は簡単のため $C=1.7$ としている．黒鉛の密度としては、 $\rho_c=1400 \text{ kg/m}^3$ を用いている．なお、数値計算では、 $T_s(0)=300 \text{ K}$ 、 $R(0)=1$ を初期値として用いている．

3. 結果および考察

3.1 時間変化

まず、数値計算結果を示す．図 2(a) に、空気中にて燃焼する炭素（黒鉛）粒子の温度履歴を示す．時間については伝熱解析などで多用される無次元時間 $\tilde{t} [=(\rho_\infty D_\infty t)/(\rho_c r_{s,0}^2)]$ を用いている．パラメタは初期粒径 $2r_{s,0}$ で、雰囲気温度 $T_\infty=1300 \text{ K}$ 、圧力 $P_\infty=0.2 \text{ MPa}$ 、放射率 $\varepsilon=0.8$ である．一例として初期粒径 $2r_{s,0}=40 \mu\text{m}$ の粒子について、燃焼室投入後の粒子温度を眺めてみると、雰囲気温度までは急激に加熱されるものの、雰囲気温度あたりでは粒子の温度上昇が鈍化し、準定常状態に達している．その後は、表面反応の活性化にともない 2700 K あたりまで粒子温度が上昇し、高温にて燃焼が進行するものの、最高温度到達後には固体物質の枯渇、粒径の激減にともない急激な温度低下を示している．初期粒径の減少は、雰囲気温度近辺での緩慢な温度上昇の期間を長引かせるものの、この傾向は依然として見受けられる．とはいえ、この傾向が観察されるのは粒径 $2r_{s,0}=31.4915 \mu\text{m}$ までで、粒径が $31.4914 \mu\text{m}$ となると表面反応の活性化自体が存在しなくなり、それゆえ、高温での燃焼が存在せず、燃焼完結までの時間は非常に長いものとなっている．

初期粒子表面積で規格化された粒子表面積の履歴は図 2(b) に記載されている．表面反応が活性化され、粒子温度が 2000 K を越える高温の状況となれば、粒径の減少が d^2 -則に従う燃焼の進行が観察される．また、表面反応が活性化されるまでの期間は、粒径の減少が d^1 -則に従い化学反応律速になっているし、表面反応の活性化が達成されない粒径 ($2r_{s,0}=31.4914 \mu\text{m}$) については、概略、

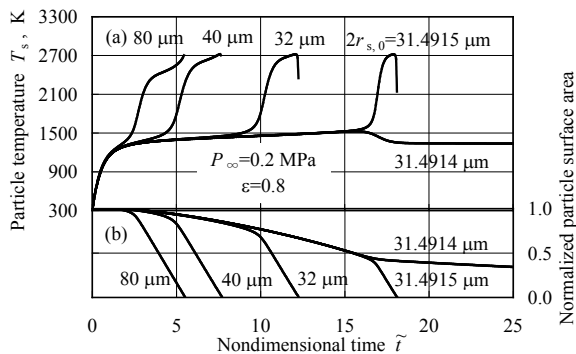


図 2 粒径別の温度および粒子表面積の履歴 (黒鉛粒子；雰囲気圧力 $P_\infty=0.2 \text{ MPa}$)．

$d^{0.5}$ -則に従って粒径が減少している．なお、表面反応の活性化が行われえない粒子については、燃焼が進行していると表現すること自体、疑問視せざるをえないような緩慢な反応の進行状況となっている．

図 3 には、雰囲気圧力 $P_\infty=0.5 \text{ MPa}$ の場合の数値計算結果を示す．粒子温度の履歴についても、表面積の履歴についても、 $P_\infty=0.2 \text{ MPa}$ の場合と同様な傾向が示されている．

3.2 雰囲気圧力の影響

高エネルギー密度燃料の燃焼では当然であるが、微粉炭燃焼においても、機器の性能向上のため常圧以上の圧力にて燃焼を行わせることがある．図 4 は、雰囲気圧力をパラメタとして、燃焼完結時間に及ぼす粒径の影響を調べた結果である．酸化剤は空気で、雰囲気温度 $T_\infty=1300 \text{ K}$ 、粒子の放射率 $\varepsilon=0.8$ としている．図より、雰囲気圧力が高く、燃焼が確実に完結するのであれば、粒径の減少にともない燃焼完結時間が短くなることが示されており、しかも、これらの間には Spalding¹² の準定常解析結果である d^2 -則の関係 (図中の破線) が成立している．ただし、燃焼完結時間が急増する粒径は雰囲気圧力に強く依存しているため、粒径を小さくしても、これに呼応して雰囲気圧力を上げなければ、燃焼完結時間の短縮に

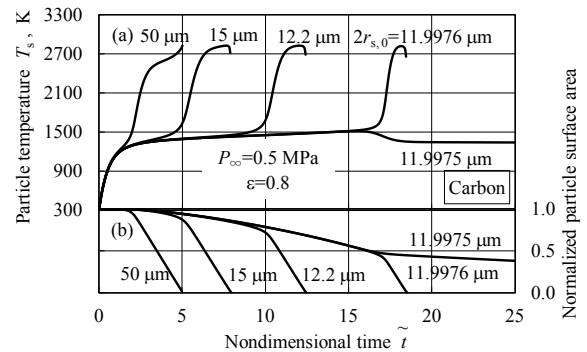


図 3 粒径別の温度および粒子表面積の履歴 (黒鉛粒子；雰囲気圧力 $P_\infty=0.5 \text{ MPa}$)．

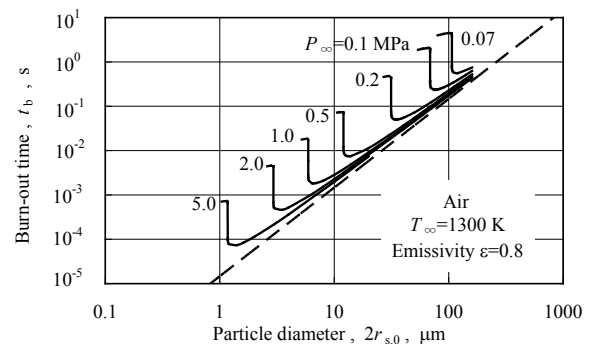


図 4 燃焼完結時間に及ぼす初期粒径の影響 (黒鉛粒子)．パラメタは雰囲気圧力．実線は数値計算結果．破線は d^2 -則の結果．

は効果がなく、かえってこれを引き延ばす結果となっている。

圧力を一定に保ったまま粒径を小さくした場合には、圧力 $P_\infty=0.5$ MPa であれば粒径 10 μm 程度のところで、圧力 $P_\infty=0.2$ MPa であれば粒径 30 μm 程度のところで、大気圧であれば粒径 70 μm 程度のところで、燃焼完結時間が十倍程度に跳ね上がっている。ちなみに、大気圧下で作動する多くの微粉炭燃焼装置では微粉碎の経済的理由から 70 数 μm 前後の燃料粒子が用いられているが、上記のことから判断すると、粒径に関しては燃焼学的にも最適な燃焼条件が選定されていると再認識させられる。

また、炭素系の微粒子ではススと称される粒径数 μm 以下の粒子については、数十気圧以上に圧力を上げないと、 d^2 -則に則った燃焼が進行しえないことも図 4 は示している。裏を返せば、大気圧中に放出されたススについては、粒子の形態のまま燃焼完結させることがはなはだ困難との周知の事実を裏付ける結果ともなっている。また、数十気圧以上の燃焼器中であれば、数十ないしは数百 μs 余分に滞留時間を確保しさえすれば、ススの一部を燃焼完結させることが可能ということも示唆している。

一方、粒径 1 μm を下回る粒子は「ナノサイズ粒子」と称され、推進工学関連の一部の研究者からは推進薬の性能向上に寄与しうる物質と熱い視線を投げかけられてはいるものの、炭素系のナノサイズ粒子であるススが容易に燃やすことができないという現状を考えると、適切な条件設定が行われな限り性能向上には直結しえないわけで、高エネルギー密度燃料とはいえそのナノサイズ粒子の燃焼特性を、基礎的・学問的立場から燃焼工学的に解明することが切に望まれる。

図 4 に示された限界粒径について、これと圧力との関係を調べると図 5 の実線が得られる。両対数線図において、右下がりのほぼ直線関係が存在していることから、両者の間には反比例という極めて密接な関係が存在していることが推察される。

3.3 限界粒径に関する理論的考察

限界粒径の導出に際しては、これと密接な関係にある表面反応の活性化、ないしは表面反応が活性化される経緯に着目しつつ、解析に着手する必要がある。しかも、準定常状態に到達した後、粒子温度が徐々に上昇していく炭素（黒鉛）粒子において、いかなる条件が満足されれば、最終局面で表面反応の活性化が達成されるのかとの問いに到達できさえすれば、これが燃焼学にて「自己着火」や「熱爆発」に取り組んできた研究者の研究課題と奇しくも軌を一にしており、結局、漸近解析の手法

を用いれば、着火条件（表面反応の活性化条件）の導出が可能ということにたどり着く。そこで、微小パラメタ $\epsilon = T_\infty/Ta_{s,0}$ を用いつつ、粒子温度を $T_s = T_\infty \{1 + \epsilon \vartheta + O(\epsilon^2)\}$ と表示し、これを式 (5) に代入した後、高次の微小項 $O(\epsilon^2)$ のみを省略することで、次式が得られる。

$$\frac{d\vartheta}{dt} = e^\vartheta - \alpha\vartheta \quad (9)$$

新たな無次元時間については $\tau = t\Delta$ と定義している。他のパラメタは次の通りである。

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{2r_{s,0}R}{12B_{s,0}Y_{O,\infty}} \frac{\rho_C}{\rho_\infty} \frac{C}{K} \frac{W_O c_p T_\infty}{W_C q_{s,0}} \frac{T_\infty}{Ta_{s,0}} \exp\left(\frac{Ta_{s,0}}{T_\infty}\right); \quad (10)$$

$$K = 1 + (C-1) \frac{c_p T_\infty}{q_{s,0}} \left(1 - \frac{T_0}{T_\infty}\right), \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{12}{(2r_{s,0}R)^2} \frac{1}{\Delta} \frac{\rho_\infty}{\rho_C} D_\infty \left(\frac{\tilde{m}}{\beta} + \frac{2r_{s,0}R}{\rho_\infty D_\infty c_p} 2\epsilon\sigma_{SB}T_\infty^3\right) \frac{1}{C}. \quad (12)$$

なお、導出の際には、最初に活性化される表面反応が酸素を酸化剤とする $C-O_2$ 反応であるとしている。

式 (9) は 1930 年代に熱着火理論構築の際に用いられた方程式²²⁻²⁵ そのもので、時間項のない式については Semenov の着火条件を導出する式として学部学生対象の教科書でも紹介されている。また、時間項のある式については、内容的に少々レベルが高いものの、大学院生対象の教科書等²²⁻²⁵ には必ずといっていいほど記載されている式で、 $\vartheta(0)=0$ を初期条件とした場合の解析解²⁶ も導出されている。しかも、着火が生じる条件としては、熱損失項に相当する右辺第二項に $\alpha < e$ の制約条件²²⁻²⁵ が付くということも広く知られたことである。そこで、この条件を満足する粒径を求めると、次の関係が得られる。

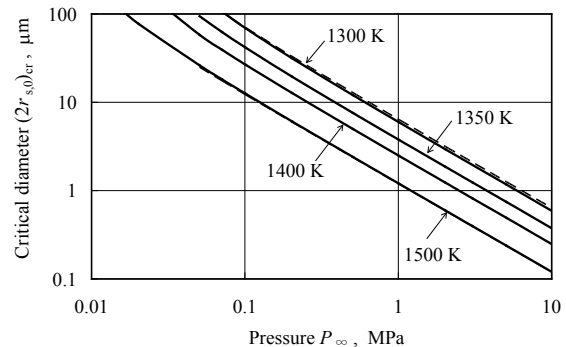


図 5 限界粒径に及ぼす雰囲気圧力の影響（黒鉛粒子）。パラメタは雰囲気温度。実線は計算結果。

$$2r_s > \frac{\tilde{m}/\beta}{\frac{eB_{s,O}}{D_\infty} Y_{O,\infty} \frac{KW_C q_{s,O}}{W_O c_p T_\infty} \frac{T_{a,s,O}}{T_\infty} \exp\left(-\frac{T_{a,s,O}}{T_\infty}\right) - \frac{2\varepsilon\sigma_{SB} T_\infty^3}{\rho_\infty D_\infty c_p}} \quad (13)$$

つまり、限界値より大きな粒径でないと、準定常状態から燃焼状態への移行が不可能ということで、雰囲気温度や圧力に依存するものの、粒径を小さくすることが着火性や燃焼性を良くすることに、必ずしも結びついていないことを明確に指し示している。

3.4 限界条件に関する包括パラメタ

限界粒径を表示する式(13)において、分母第二項の寄与は高温（例えば $T_\infty > 1200$ K）では無視しうる程度に小さくなるため、近似的ではあるが、次の包括パラメタが導出され、しかもこれは主として雰囲気温度にのみ依存している。

$$(2r_s)Y_{O,\infty} \frac{P_\infty}{P_0} > \frac{(\tilde{m}/\beta)D_0(T_\infty/T_0)^{1.75}}{eB_{s,O}K \frac{W_C q_{s,O}}{W_O c_p T_\infty} \frac{T_{a,s,O}}{T_\infty} \exp\left(-\frac{T_{a,s,O}}{T_\infty}\right)}. \quad (14)$$

なお、式(14)の導出の際には $(D_\infty/D_0) = (T_\infty/T_0)^{1.75}/(P_\infty/P_0)$ の関係を用いている。そして、式(14)が示すところは、ある雰囲気温度 T_∞ にて表面反応を活性化させ燃焼を完結させるには、粒径と酸素濃度と圧力の積を限界値より大きくしなければならないということである。この包括パラメタのアレニウス線図を図6に示す。雰囲気温度 T_∞ の上昇にともない、包括パラメタの値が低下しており、燃焼完結が行いやすい状況となっている。図中の記号は、炭素粒子を酸化剤中で燃焼させた実験結果²⁷⁻³⁰で、実験

条件の詳細は表2に記載されている。文献中の実験結果は、傾向および概略値が解析結果と一致しており、包括パラメタ $(2r_s)Y_{O,\infty}(P_\infty/P_0)$ を用いることが適切かつ有用であることを示している。なお、破線は式(13)を用いた燃焼完結の限界線で、パラメタは圧力比である。着火が生じるか否かの温度の下限 (cut-off temperature) については、解析的には式(13)右辺の分母が0となる条件から見出すことが可能であり、逆に、この下限温度が実験により正確に測定されているのであれば、表面反応の頻度因子 $B_{s,O}$ の推算を行うことが可能である。

3.5 解析と数値計算との比較

式(13)で算出される粒径は表面反応が活性化される直前の値で、この段階では、粒子表面積は初期の値の5割程度に、粒径は初期の値の7割程度に減少している〔図2(b)および図3(b)参照〕。この関係を用いつつ、雰囲気温度1300 Kと1500 Kについて初期粒径の限界を概算すると、限界粒径に及ぼす雰囲気圧力の影響として図5中の破線が得られる。これより、数値計算結果と解析結果との間にも比較的良好な一致が確認される。

3.6 炭素粒子に関するまとめ

炭素粒子の燃焼に関連して、燃焼完結に及ぼす初期粒径、雰囲気温度、圧力の影響が調べられた。その結果、初期粒径、雰囲気温度、圧力、酸素濃度などがある値以下となると、燃焼時間が急増することが見出された。また、準定常状態の粒子の着火条件、つまり、表面反応の活性化条件を漸近解析により求めることで、限界粒径を数式にて表示するとともに、主要因への依存性を明確に

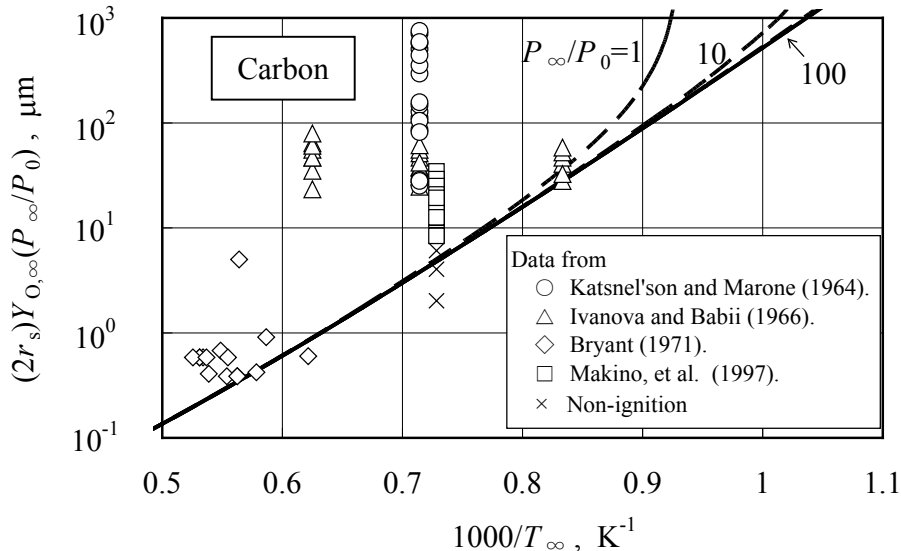


図6 限界条件に関する包括パラメタのアレニウス線図（黒鉛粒子）。記号は文献中の実験結果²⁷⁻³⁰で、(x)記号は未着火を示す。実線は式(14)の限界条件、破線は式(13)を用いた限界条件で、パラメタは圧力比。

表2 図6に記載されたデータ点の実験条件

Authors	Type of Carbon	Particle Size $2r_{s,0}$ (μm)	Oxygen Mass Fraction $Y_{O,\infty}$	Pressure P_∞ (atm)	Ambient Temperature T_∞ (K)
Katsnel'son and Marone ²⁷	Electrode Carbon	≥ 100	0.232	1~4.5	1400
Ivanova and Babii ²⁸	Charcoal	≥ 120	0.06~0.23	1	1200~1600
Bryant ²⁹	Graphite	≥ 0.91	0.425~1	1	1609~1903
Makino, et al. ³⁰	Graphite	20~60	0.40~0.84	1	1373

することができた。本解析は、炭素粒子の燃焼のみならず、炭素と同様な燃焼形態を取りうる他の元素の燃焼にも適用可能であるため、適用の検証が切に望まれる。

4. ホウ素粒子への適用

4.1 ホウ素の燃焼の様子

ホウ素は単位体積あたりの発熱量が高く³¹、高エネルギー密度燃料として特に注目されている物質で、その燃焼に関する総説論文³¹⁻³³もいくつか存在している。これらによれば、燃焼初期の比較的粒子温度が低い場合には、粒子表面が酸化被膜で覆われるものの、粒子温度の上昇とともに酸化被膜が除去され、表面反応の活性化の後、激しい燃焼へと移行することが実験³⁴⁻³⁶により確認されている。初期段階の解明から着手するのが研究の常であるため、酸化被膜の生成を伴う燃焼の初期段階³¹⁻⁴³に、研究の主眼が長らく置かれてきたため、酸化被膜が除去された後の燃焼を取り扱った研究⁴⁴は比較的少ないのが現状である。しかもそのためか、小粒径の燃焼では化学反応律速にて解析する必要性⁴²が説かれているにもかかわらず、表面反応の活性化の有無に関わらず拡散律速を暗黙の内に仮定し、それ故、現実にはそぐわないはずの d^2 -則に則った解析を平然と実施している研究が多く、このため「粒径は小さければ小さいほどいい」との誤っ

た『定説』の万延を許容する事態ともなっている。

ここでは、炭素粒子の燃焼完結に関する研究で得られた知見を、ホウ素粒子の燃焼に適用することにより、その妥当性を検証しようとするものである。しかも、燃焼完結のためには高温における表面反応の活性化が不可欠で、それには酸化被膜除去後の燃焼を取り扱うことが、是が非でも必要との立場で研究に臨んでいる。

4.2 解析

解析は、基本的に、炭素（黒鉛）粒子の場合と全く同様である。ただし、表面反応としては $2\text{B} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{BO}$ と $\text{B} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{BO}$ を、気相反応としては総括反応の $\text{BO} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3$ を考えている。これらの反応性については、当面、文献⁴⁴にて使用された値（表3参照）を用いている。また、反応の発熱量に関しては $q^0 = 14.9 \text{ MJ/kg}$ と $q_{\text{B},0} = 5.18 \text{ MJ/kg}$ を用い $Q_{s,0} = 0.07$ としている。比熱に関しては $c_{\text{B}} = 5 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ と $c_p = 2.5 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ を用い $C = 2$ としている。さらに、ホウ素密度としては $\rho_{\text{B}} = 2330 \text{ kg/m}^3$ を用いている。

ホウ素粒子が燃焼する際に、包囲炎が形成されるか否かについては、補遺 B にて論じており、これによれば検討対象である粒径 $100 \mu\text{m}$ ないしはそれ以下のホウ素粒子では、燃焼時に気相火炎を伴うことがないとの結論に達している。

表3 ホウ素表面で進行する表面反応の頻度因子と活性化温度⁴⁴

Surface Reaction	Oxidizer	Symbol of Oxidizer i	Frequency Factor $B_{s,i}$ (m/s)	Activation Temperature $T_{a,s,i}$ (K)	Activation Energy $E_{s,i}$ (kJ/mol)
B-O_2	Oxygen	O	3×10^8	3.85×10^4	320
$\text{B-B}_2\text{O}_3$	Boron Dioxide	P	3×10^8	4.33×10^4	360

4.3 解析結果

数値計算を行うことにより、時間変化については炭素（黒鉛）粒子の場合（図 2 および図 3 参照）と同様な結果が得られるものの、本来であれば粒子表面に形成されるであろう酸化被膜を、本解析では全く考慮していないため、燃焼完結時間そのものの議論を行うことは、意味がないと考えられる。それゆえ、ここでは、雰囲気圧力が高ければ粒径の減少にともない d^2 -則に従い燃焼完結時間が短くなるとの計算結果が得られていること、この計算結果と文献中の実験結果³⁶とは傾向および概略値が一致していること（図 7 参照）を述べるに留め、これ以降においては、酸化被膜が除去された後の粒子に関して、表面反応が活性化されて燃焼完結へと移行しうるか否かという点に的を絞って論じていくこととする。

粒子表面から酸化被膜が除去された後の限界粒径に関しては、炭素（黒鉛）粒子の場合と全く同様で、限界粒径は式(13)で、包括パラメタは式(14)で表示される。包括パラメタのアレニウス線図を図 8 に示す。炭素（黒鉛）粒子の場合（図 6 参照）と同様、温度 T_∞ の上昇にともない、包括パラメタの値が低下しており、燃焼完結が行いやすい状況となっている。なお、限界条件算出の際には、大気圧条件下での着火限界温度が 1653 K との観察結果⁴⁵を用いて決定された $B_{s,O}=6 \times 10^8$ m/s を、表面 B-O₂ 反応の頻度因子として用いているが、活性化温度 $Ta_{s,O}$ については前出の値をそのまま使用している。また、破線は式(13)を用いた燃焼完結の限界条件で、パラメタは圧力比である。

図中の記号はホウ素（結晶質）粒子を酸化剤中で燃焼させた実験結果^{33-36, 38, 45-48}で、実験条件の詳細は表 4 に記載されている。ホウ素粒子の燃焼が完結したと文献から読み取れる実験結果については、傾向および概略値が解析結果と一致しており、ホウ素の場合にも、包括パラメタ $(2r_s)Y_{O,\infty}(P_\infty/P_0)$ を用いることの有用性が確認できる。

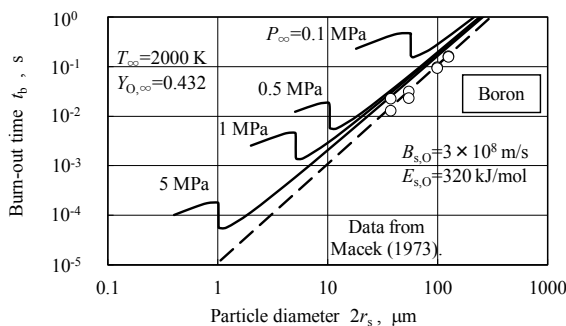


図 7 燃焼完結時間に及ぼす初期粒径の影響（ホウ素粒子）。パラメタは雰囲気圧力。記号は文献中の実験結果³⁶。実線は数値計算結果。破線は d^2 -則の結果。

なお、点線で示された限界線は、高温での燃焼が全く観察されなかったと報告されている条件³⁶を通過するように引かれた線で、頻度因子 $B_{s,O}=3 \times 10^9$ m/s、活性化温度 $Ta_{s,O}=3.85 \times 10^4$ K ($E_{s,O}=320$ kJ/mol) となっている。この線より少し上方に位置する実験結果の中には、初期加熱は完了したものの、激しい燃焼への移行が観察されなかったと報告している Mohan and Williams の実験結果³⁸も存在しており、この限界線の妥当性を示唆する結果となっている。その意味でも、実験結果の信頼性の更なる検証が不可欠なことは言うまでもないことである。

また、ホウ素（無定形）粒子の燃焼に関しては、今後の検証・検討に負うところが大きいことを記して、本報告を終えることとする。

5. 結 言

炭素粒子の燃焼に関連して、燃焼完結に及ぼす初期粒径、雰囲気温度、圧力の影響が調べられた。その結果、初期粒径、雰囲気温度、圧力、酸素濃度などがある値以下となると、燃焼時間が急増することが数値計算により見出された。また、準定常状態の粒子について、可燃性気体の自己着火と同様の解析手法（漸近解析法）を用いることにより、表面反応が活性化される条件、さらには限界粒径について、これらを解析的に求めることが可能となった。その上、主要因（初期粒径、酸素濃度、雰囲気圧力）の影響を総合的・全般的にまとめる包括パラメタについても、これを導出することができ、しかも、これが雰囲気温度のみの関数となっていることが判明した。さらに、本解析結果は、文献中の実験結果と傾向ならびに概略値が一致しており、本解析が現象の本質を捉えていることも明らかになった。

そして、ホウ素粒子の燃焼に関しても、表面に形成される酸化被膜が高温で除去された後の燃焼状況では、炭素粒子の燃焼と全く同様な取扱いが可能で、限界粒径ならびに包括パラメタが同様に求められた。しかも、ホウ素（結晶質）粒子の場合においても、解析結果は、文献中の実験結果と傾向ならびに概略値が一致しており、本解析の妥当性がうかがい知れる。

このように調べてくると、包括パラメタを用いての議論は、粒子が初期加熱後の準定常状態から燃焼状態へと移行しうるか否かを見定める上で極めて重要なことが伺い知れる。それゆえ、炭素やホウ素と同様な燃焼形態をとる他の元素粒子に対しても、包括パラメタの適用可否を早急に検証していくことが切に望まれる。

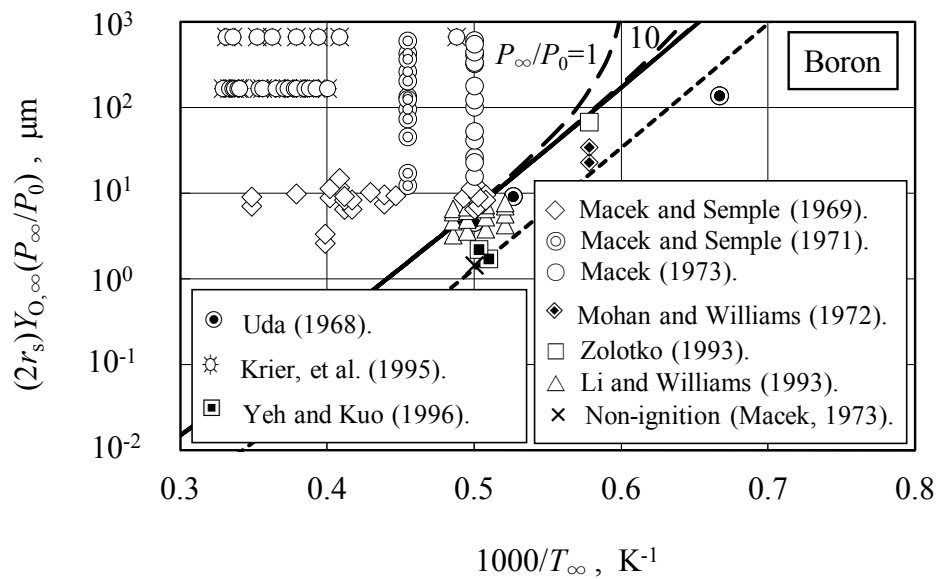


図8 限界条件に関する包括パラメタのアレニウス線図(ホウ素粒子;結晶質). 記号は文献中の実験結果^{33-36, 38, 45-48}で, (×)記号は未着火を示す. 実線は式(14)の限界条件, 破線は式(13)を用いた限界条件で, パラメタは圧力比. また, 点線は未着火と報告された実験点を通る線.

表4 図8に記載されたデータ点の実験条件

Authors	Type of Boron	Particle Size $2r_{s,0}$ (μm)	Oxygen Mass Fraction $Y_{O,\infty}$	Pressure P_∞ (atm)	Ambient Temperature T_∞ (K)
Macek and Semple ³⁴	Crystalline	34 and 44	0.08~0.34	1	2240~2870
Macek and Semple ³⁵	Crystalline	75	0.08~1	1~35	2000
Macek ³⁶	Crystalline	37~124	0.43	0.5~35	2000
Mohan and Williams ³⁸	Crystalline	100~150	0.232	1	1730
Li and Williams ⁴⁵	Crystalline	6~11	0.27~0.68	1	1920~2020
Zolotko ⁴⁶	Crystalline	300	0.232	1	2000
Krier, et al. ⁴⁷	Crystalline	20~45	1	8.5~34	2500~3050
Yeh and Kuo ³³	Crystalline	3	0.14~0.31	1	1772~1993
Uda ⁴⁸	Crystalline	30~50	0.232	1~20	1400~1900

6. 文 献

- [1] Batchelder, H. R., Busche, R. M., and Armstrong, W. P. (1953). Kinetics of Coal Gasification. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1856-1878.
- [2] Gerstein, M. and Coffin, K. P. (1956). Combustion of Solid Fuels. in: B. Lewis, R. N. Pease, and H. S. Taylor (Eds.), *Combustion Processes*, Princeton UP, Princeton, pp.444-469.
- [3] Walker, P. L. Jr., Rusinko, F. Jr., and Austin, L. G. (1959). Gas Reaction of Carbon. *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 11, Academic, New York, pp. 133-221.
- [4] Clark, T. J., Woodley, R. E., and De Halas, D. R. (1962). Gas-Graphite Systems. in: R. E. Nightingale (Ed.), *Nuclear Graphite*, Academic, New York, pp. 387-444.
- [5] Mulcahy, M. F. and Smith, I. W. (1969). Kinetics of Combustion of Pulverized Fuel: A Review of Theory and Experiment. *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 19, 81-108.
- [6] Maahs, H. G. (1971). *Oxidation of Carbon at High Temperatures: Reaction-Rate Control or Transport Control*, NASA TN D-6310.
- [7] Rosner, D. E. (1972). High-Temperature Gas-Solid Reactions. *Annual Review of Materials Science*, Vol. 2, Annual Reviews Inc., Palo Alto, pp. 573-606.
- [8] Essenhigh, R. H. (1976). Combustion and Flame Propagation in Coal Systems: A Review. *Proc. Combust. Inst.*, 16, 353-374.
- [9] Essenhigh, R. H. (1981). Fundamentals of Coal Combustion. in: M. A. Elliott (Ed.), *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley-Interscience, New York, pp. 1153-1312.
- [10] Annamalai, K. and Ryan, W. (1993). Interactive Processes in Gasification and Combustion – II. Isolated Carbon, Coal and Porous Char Particles. *Prog. Energy Combust. Sci.* 19, 383-446.
- [11] Annamalai, K., Ryan, W., and Dhanapalan, S. (1994). Interactive Processes in Gasification and Combustion – Part III: Coal/Char Particle Arrays, Streams and Clouds. *Prog. Energy Combust. Sci.* 20, 487-618.
- [12] Spalding, D. B. (1951). Combustion of Fuel Particles. *Fuel*, 30, 121-130.
- [13] Mitani, T. and Izumikawa, M. (1991). Combustion Efficiencies of Aluminum and Boron in Solid Propellants. *J. Spacecraft Rockets*, 28, 79-84.
- [14] Luman, J. R., Wehrman, B., Kuo, K. K., Yetter, R. A., Masoud, N. M., Manning, T. G., Harris, L. E., and Bruck, H.A. (2007). Development and Characterization of High Performance Solid Propellants Containing Nano-sized Energetic Ingredients. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 2089-2096.
- [15] Jayaraman, K., Chakravarthy, S. R., and Sarathi, R. (2011). Quench Collection of Nano-aluminum Agglomerates from Combustion of Sandwiches and Propellants. *Proc. Combust. Inst.*, 33, 1941-1947.
- [16] Makino, A. and Law, C. K. (2009). An Analysis of the Transient Combustion and Burnout Time of Carbon Particles. *Proc. Combust. Inst.*, 32, 2067-2074.
- [17] Makino, A. and Umehara, N. (2007). Combustion Rates of Graphite Rods in the Forward Stagnation Field of the High-Temperature, Humid Airflow. *Proc. Combust. Inst.*, 31, 1873-1880.
- [18] Ha, N. Y. and Choi, B. R. (1994). A Numerical Study on the Combustion of a Single Carbon Particle Entrained in a Steady Flow. *Combust. Flame*, 97, 1-16.
- [19] Law, C. K. and Williams, F. A. (1973). Kinetics and Convection in the Combustion of Alkane Droplets. *Combust. Flame*, 19, 393-405.
- [20] Makino, A. (1992). An Approximate Explicit Expression for the Combustion Rate of a small Carbon Particle. *Combust. Flame*, 90, 143-154.
- [21] Makino, A. (1992). Drag Coefficient of a Slowly Moving Carbon Particle Undergoing Combustion. *Combust. Sci. Technol.*, 81, 169-192.
- [22] Gray, P. and Lee, P. R. (1967). Thermal Explosion Theory. in: C. F. A. Tipper (Ed.), *Oxidation and Combustion Review*, Vol. 2, pp. 1-183.
- [23] Frank-Kamenetskii, D. A. (1969). The Nonstationary Theory of Thermal Explosion. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, 2nd Ed., Plenum, New York, pp. 349-357.
- [24] Zeldovich, Ya. B., Barenblatt, G. I., Librovich, V. B., and Markhviladze, G. M. (1985). Semenov's Theory of Thermal Explosions. *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, Consultants Bureau, New York, pp. 59-69.
- [25] Glassman, I. (1996). Thermal Spontaneous Ignition. *Combustion*, 3rd Ed., Academic, San Diego, pp. 330-340.
- [26] Makino, A. and Fukada, H. (2005). Ignition and Combustion of Falling, Single Sodium Droplet. *Proc. Combust. Inst.*, 30, 2047-2054.

- [27] Katsnel'son, B. D. and Marone, I. Ya. (1964). Effect of Pressure and Oxygen concentration on the Ignition and Burning Times of Small Coal Particles. *Teploenergetika*, 11, 11-15. [in Russian].
- [28] Ivanova, I. P. and Babii, V. L. (1966). A Study of the Burn-out Mechanism of Coal Particles. *Thermal Eng.* 13, 70-76.
- [29] Bryant, J. T. (1971). The Combustion of Premixed Laminar Graphite Dust Flames at Atmospheric Pressure. *Combust. Sci. Technol.*, 2, 389-399.
- [30] 牧野 敦, 西川健一, 荒木信幸. (1997). 球状炭素粒子および粒子群の燃焼挙動に及ぼす酸素濃度, 初期粒径の影響, 日本機械学会論文集 B 編, **63**, 1049-1054.
- [31] King, M. K. (1982). Ignition and Combustion of Boron Particles and Clouds. *J. Spacecraft*, 19, 294-306.
- [32] King, M. K. (1993). A Review of Studies of Boron Ignition and Combustion Phenomena at Atlantic Research Corporation over the Past Decade. in: K. K. Kuo and R. Pein (Ed.), *Combustion of Boron-Based Propellants and Solid Fuels*, Begell House and CRC, Boca Raton, pp. 1-80.
- [33] Yeh, C. L. and Kuo, K. K. (1996). Ignition and Combustion of Boron Particles. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 22, 511-541.
- [34] Macek, A. and Semple, J. M. (1969). Combustion of Boron Particles at Atmospheric Pressure. *Combust. Sci. Technol.*, 1, 181-191.
- [35] Macek, A. and Semple, J. M. (1971). Combustion of Boron Particles at Elevated Pressures. *Proc. Combust. Inst.*, 13, 859-868.
- [36] Macek, A. (1973). Combustion of Boron Particles: Experiment and Theory. *Proc. Combust. Inst.*, 14, 1401-1411.
- [37] Talley, C. P. (1960). The Combustion of Elemental Boron. in: M. Summerfield (Ed.), *Solid Propellant Rocketry Research*, Academic, New York, pp. 279-285.
- [38] Mohan, G. and Williams, F. A. (1972). Ignition and Combustion of Boron in O₂/Inert Atmospheres. *AIAA J.*, 10, 776-783.
- [39] King, M. K. (1972). Boron Ignition and Combustion in Air-Augmented Rocket Afterburners. *Combust. Sci. Technol.*, 5, 155-164.
- [40] King, M. K. (1974). Boron Particle Ignition in Hot Gas Streams. *Combust. Sci. Technol.*, 8, 255-273.
- [41] Meese, R. A. and Skifstad, J. G. (1974). Ignition and Global Combustion Models for Clouds of Boron Particles. *AIAA J.*, 12, 71-77.
- [42] Glassman, I., Williams, F. A., and Antaki, P. (1984). A Physical and Chemical Interpretation of Boron Particle Combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 20, 2057-2064.
- [43] Turns, S. R., Holl, J. T., Solomon, A. S. P., and Faeth, G. M. (1985). Gasification of Boron Oxide Drops in Combustion Gases. *Combust. Sci. Technol.*, 43, 287-300.
- [44] Makino, A. and Law, C. K. (1988). A Simplified Model for the Combustion of Uncoated Boron Particles. *Combust. Sci. Technol.*, 61, 155-168.
- [45] Li, S. C. and Williams, F. A. (1993). Ignition and Combustion of Boron Particles. in: K. K. Kuo and R. Pein (Eds.), *Combustion of Boron-Based Propellants and Solid Fuels*, Begell House and CRC, Boca Raton, pp. 248-271.
- [46] Zolotko, A. N. (1993). The Ignition and Combustion of Boron Dust Systems. in: K. K. Kuo and R. Pein (Eds.), *Combustion of Boron-Based Propellants and Solid Fuels*, Begell House and CRC, Boca Raton, pp. 455-468.
- [47] Krier, H., Burton, R. L., Pirman, S. R., and Spalding, M. J. (1995). Shock Initiation of Crystallin Boron in Oxygen and Fluorine Compounds. *AIAA 95-2120, 30th AIAA Thermophysics Conference*.
- [48] Uda, R. T. (1968). A Shock-tube Study of the Ignition Limit of Boron Particles. G.A./M.E. Thesis, Air Force Institute of Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Dayton, Ohio. (Cited by [33, 35, 39, and 47]).

補遺 A.

単一固体炭素球の燃焼に関する反応性ガス力学的解析

ここでは、文献^{A1-A4}に基づき、表面温度 T_s (K) の炭素球 [直径 $2r_s$ (m)] が、静止雰囲気 [温度 T_∞ (K), 酸素質量分率 $Y_{O,\infty}$, 二酸化炭素質量分率 $Y_{P,\infty}$] 中で燃焼する様子を、反応性ガス力学的に解析する方法について記述している。まずは、解析に用いる支配方程式や境界条件を導出しており、燃焼率を解析的に表示することも行っている。なお、支配方程式には気相反応が、境界条件や燃焼率には表面反応が関与している。その後、反応項の影響を相殺すべく化学種ないしはエンタルピの組み合わせ (結合関数) を選定し、化学種の濃度分布を温度分布と関連付けた上で、温度のみの関数で反応項を表示することを行っている。とはいえ、ここでの主目的は、有限反応速度の数値計算を実施することではなく、解析解が存在する燃焼状況を明確にすること、さらには、その燃焼率を近似とはいえ陽的な表示式にて提示することにある。その上、CO 火炎の形成条件を明確にすることにより、解析解といえども実用性を十分保持していることを明示することも重要な目的のひとつである。そして、これらを行った上で、粒子温度や粒径の時間経過を記述する方程式を提示し、数値計算の用に役立てている。

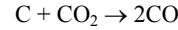
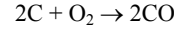
A-1. 支配方程式と境界条件

顕著な影響を及ぼさない要因を無視することとし、次の仮定を行う。

- (1) 粘性散逸, 熱放射, 圧力による仕事は考えない。
- (2) 温度勾配による物質移動 (ソレ効果; Soret effect), 濃度勾配による熱移動 (デュフル効果; Dufour effect) は考えない。
- (3) 気体は理想気体として取り扱う。
- (4) 成分ガスの定圧比熱 c_p [J/(kg·K)] はすべて等しく、しかも一定とする。
- (5) 成分ガスとして、一酸化炭素 (CO; 添字 F), 酸素 (O_2 ; O), 二酸化炭素 (CO_2 ; P), 窒素 (N_2 ; N) のみを考える。
- (6) 拡散係数 D (m^2/s) と温度伝導率 a (m^2/s) とが等しく、物質移動の効果と熱移動の効果が相等しいとする。
- (7) 拡散係数 D は絶対温度 T に比例する。
- (8) 気相反応としては総括気相反応

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ (一般形: $\nu_F M_F + \nu_O M_O \rightarrow \nu_P M_P$) を考える。ここで、 ν_i は量論係数、 M_i は化学種で、反応速度式はアレニウス型 (頻度因子 B_g , 活性化エネルギー E_g) とする。

- (9) 表面反応としては



を考える。しかも、これらの反応速度式はアレニウス型 (頻度因子 $B_{s,i}$, 活性化エネルギー $E_{s,i}$) で、反応次数を一次とする。

- (10) 定常状態を考える。

これらの仮定に基づき、酸素を例にとり、拡散, 対流, 化学反応の寄与を考慮しつつ気相中の質量収支を記述すると、支配方程式は次式のように表示される。

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\rho D r^2 \frac{dY_O}{dr} \right) + \rho v \frac{dY_O}{dr} = -(\nu_O W_O) B_g \left(\frac{\rho Y_F}{W_F} \right)^{\nu_F} \left(\frac{\rho Y_O}{W_O} \right)^{\nu_O} \exp \left(-\frac{E_g}{R^o T} \right). \quad (A1)$$

なお、式 (A1) を解く際には、連続の式で与えられる次の関係を用いていくこととなる。

$$4\pi r^2 \rho v = \text{const.} \equiv m. \quad (A2)$$

境界条件については、

$$\text{表面 } (r=r_s): Y_O = Y_{O,s}; \quad \text{雰囲気 } (r \rightarrow \infty): Y_O = Y_{O,\infty} \quad (A3)$$

であるものの、固体炭素表面における酸素の質量分率 $Y_{O,s}$ は燃焼量 m [kg/s] に密接に関連しているため、表面での質量収支を考慮しなくてはこれを決定することはできない。表面での質量収支については、気相での質量収支と同様に、拡散, 対流, 化学反応の寄与を考慮することで、次のように表示される。

$$-(\rho D)_s \left(\frac{dY_O}{dr} \right)_s + (\rho v)_s Y_{O,s} = -W_O B_{s,O} \left(\frac{\rho Y_O}{W_O} \right) \exp \left(-\frac{E_{s,O}}{R^o T} \right). \quad (A4)$$

他の化学種ならびにエネルギーについても、同様である。

支配方程式や境界条件の無次元化に際しては、次の無次元量を用いている。

$$\tilde{r} = \frac{r}{r_s}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho_\infty}, \quad \tilde{v} = \frac{v}{(D_\infty / r_s)}, \quad \tilde{D} = \frac{D}{D_\infty}, \quad (A5-1)$$

$$\tilde{Y}_F = \alpha_F Y_F = \frac{\nu_P W_P}{\nu_F W_F} Y_F, \quad \tilde{Y}_O = \alpha_O Y_O = \frac{\nu_P W_P}{\nu_O W_O} Y_O, \quad (A5-2)$$

$$\tilde{Y}_P = Y_P, \quad \tilde{Y}_N = Y_N, \quad \tilde{T} = q \frac{\alpha_F c_p T}{q^o}, \quad (A5-3)$$

$$\tilde{T}a_g = \frac{\alpha_F c_p E_g}{q^o R^o}, \quad \delta = \frac{W_P}{W_C}, \quad \tilde{m} = \frac{m}{4\pi \rho_\infty D_\infty r_s}. \quad (\text{A5-4})$$

ここで、 q^o は総括気相反応における一酸化炭素単位質量あたりの発熱量である。なお、仮定の際に導入した関係は、無次元化により次のような関係となっている。

$$\tilde{\rho} \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_\infty} = 1, \quad \tilde{\rho} \tilde{D} = 1 \quad (\text{A6})$$

これらの関係を用いるとともに、微分演算子

$$L(\bullet) = \frac{\tilde{m} - 2\tilde{r}}{\tilde{r}^2} \frac{d}{d\tilde{r}} - \frac{d^2}{d\tilde{r}^2} \quad (\text{A7})$$

を導入すると、**支配方程式**は次のように記述される。

$$\text{連続の式: } \tilde{\rho} \tilde{v} \tilde{r}^2 = \tilde{m}, \quad (\text{A8})$$

化学種保存の式:

$$L(\tilde{Y}_O) = L(\tilde{Y}_F) = -L(\tilde{Y}_P) = -Da_g \omega_g, \quad (\text{A9})$$

$$L(\tilde{Y}_N) = 0, \quad (\text{A10})$$

$$\text{エネルギー保存の式: } L(\tilde{T}) = Da_g \omega_g \quad (\text{A11})$$

ここで、**気相ダムケラ数** (gas-phase Damköhler number)

$$Da_g = \left(\frac{r_s^2}{D_\infty} \right) B_g \left(\frac{\rho_\infty}{v_P W_P} \right)^{v_F + v_O - 1} (v_F)^{v_F} (v_O)^{v_O} \quad (\text{A12})$$

無次元反応速度

$$\omega_g = \left(\frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}} \right)^{v_F + v_O} (\tilde{Y}_F)^{v_F} (\tilde{Y}_O)^{v_O} \exp \left(-\frac{\tilde{T}a_g}{\tilde{T}} \right) \quad (\text{A13})$$

である。ちなみに、 Da_g は、空気力学的特性時間と気相反応特性時間との比となっている。

境界条件については、次のように表示される。

雰囲気 $\tilde{r} \rightarrow \infty$:

$$\tilde{Y}_O = \tilde{Y}_{O,\infty}, \quad \tilde{Y}_F = 0, \quad \tilde{Y}_P = \tilde{Y}_{P,\infty}, \quad \tilde{Y}_N = \tilde{Y}_{N,\infty}, \quad \tilde{T} = \tilde{T}_\infty \quad (\text{A14})$$

表面 $\tilde{r} = 1$:

$$-\left(\frac{d\tilde{Y}_O}{d\tilde{r}} \right)_s + \tilde{m} \tilde{Y}_{O,s} = -A_{s,O} \tilde{Y}_{O,s}, \quad (\text{A15-1})$$

$$-\left(\frac{d\tilde{Y}_F}{d\tilde{r}} \right)_s + \tilde{m} \tilde{Y}_{F,s} = A_{s,O} \tilde{Y}_{O,s} + 2A_{s,P} \tilde{Y}_{P,s}, \quad (\text{A15-2})$$

$$-\left(\frac{d\tilde{Y}_P}{d\tilde{r}} \right)_s + \tilde{m} \tilde{Y}_{P,s} = -A_{s,P} \tilde{Y}_{P,s}, \quad (\text{A15-3})$$

$$-\left(\frac{d\tilde{Y}_N}{d\tilde{r}} \right)_s + \tilde{m} \tilde{Y}_{N,s} = 0, \quad (\text{A15-4})$$

燃焼率については、各酸化剤の寄与を足し合わせることににより、次式で表示される。

$$\delta \tilde{m} = \delta \tilde{m}_{C-O_2} + \delta \tilde{m}_{C-CO_2}; \quad (\text{A16-1})$$

$$\delta \tilde{m}_{C-O_2} = A_{s,O} \tilde{Y}_{O,s}; \quad (\text{A16-2})$$

$$\delta \tilde{m}_{C-CO_2} = A_{s,P} \tilde{Y}_{P,s}. \quad (\text{A16-3})$$

ここで、 $A_{s,O}$ と $A_{s,P}$ は**表面ダムケラ数** (surface Damköhler number) で、次のように定義される。

$$A_{s,i} = Da_{s,i} \left(\frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_s} \right) \exp \left(-\frac{\tilde{T}a_{s,i}}{\tilde{T}_s} \right), \quad (i = O, P); \quad (\text{A17})$$

$$Da_{s,i} = \frac{B_{s,i} r_s}{D_\infty}. \quad (\text{A18})$$

A-2. 結合関数と移動数

支配方程式である化学種保存の式 (A9) ならびにエネルギー保存の式 (A11) は非線形微分方程式であるし、固体表面の境界条件においてさえも化学反応が存在しているため、これらを解析的に解くことは不可能である。しかしながら、これら全ての支配方程式を数値的に解かなければならないわけではない。本解析では、支配方程式中の反応項が全て同一であるため、化学種ならびにエネルギー保存式の組み合わせをうまく選定すれば、これらについては、反応項を取り扱う必要がなくなる。この組み合わせは**結合関数** (coupling function) と呼ばれており、これにより、反応に関与する酸化剤成分や燃料成分の濃度分布を温度分布と結び付け、反応項を温度のみの関数で表示可能にするという点で、燃焼学上、非常に有用な解析手段となっている。さらには、質量分率の総和が 1 であるということを用いれば、いずれかひとつの化学種はこの関係から求めることも可能である。

ここでは、結合関数として文献^{A2, A3}に従って

$$L(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P) = L(\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P) = L(\tilde{Y}_P - \tilde{T}) = L(\tilde{Y}_O + \tilde{T}) = 0 \quad (\text{A19})$$

の組み合わせを選定し、これらの具体的な表示式の導出を行っていく。なお、微分方程式を解く際には、変

数の上下限が有界でしかも確定していることが好ましいため、

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P) - (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s}{(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_\infty - (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s} = \frac{(\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P) - (\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P)_s}{(\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P)_\infty - (\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P)_s} \\ &= \frac{(\tilde{Y}_P - \tilde{T}) - (\tilde{Y}_P - \tilde{T})_s}{(\tilde{Y}_P - \tilde{T})_\infty - (\tilde{Y}_P - \tilde{T})_s} = \frac{(\tilde{Y}_O + \tilde{T}) - (\tilde{Y}_O + \tilde{T})_s}{(\tilde{Y}_O + \tilde{T})_\infty - (\tilde{Y}_O + \tilde{T})_s}\end{aligned}\quad (\text{A20})$$

で定義される関数を導入している。すると、式 (A19) は次式のように単一の式で表示される。

$$L(\xi) = 0 \quad (\text{A21})$$

この境界条件としては

$$\tilde{r} = 1: \quad \xi = 0; \quad \tilde{r} \rightarrow \infty: \quad \xi = 1. \quad (\text{A22})$$

なので、式 (A21) の解は次式のように求められる。

$$\xi = \frac{\exp(-\tilde{m}/\tilde{r}) - \exp(-\tilde{m})}{1 - \exp(-\tilde{m})}. \quad (\text{A23})$$

このように、関数 ξ の具体的な表示が求められたならば、結合関数 $(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)$ を例に取り上げれば、次のように表示される。

$$(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P) = (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s + \left\{ (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_\infty - (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s \right\} \xi. \quad (\text{A24})$$

この段階では表面での値 $(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s$ は未定なので、次にはこれを定めなくてはならない。表面においてこの結合関数が満たすべき関係は、式 (A15-2) と式 (A15-3) より、

$$-\left[\frac{d(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)}{d\tilde{r}} \right]_s + \tilde{m}(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s = \delta \tilde{m} \quad (\text{A25})$$

なので、これに式 (A24) を代入すれば、表面での値が

$$(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s = \frac{(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_\infty + \delta \beta}{1 + \beta}; \quad \beta \equiv \frac{\tilde{m}}{(d\xi/d\tilde{r})_s} \quad (\text{A26})$$

のように決定され、結局、この結合関数は次式となる。

$$\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P = \frac{(\tilde{Y}_{P,\infty} + \delta \beta) + (\tilde{Y}_{P,\infty} - \delta) \beta \xi}{1 + \beta}. \quad (\text{A27})$$

他の結合関数についても、同様に導出される。

$$\tilde{Y}_O + \tilde{Y}_P = \frac{(\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty} - \delta \beta) + (\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty} + \delta) \beta \xi}{1 + \beta}, \quad (\text{A28})$$

$$\tilde{Y}_P - \tilde{T} = \tilde{Y}_{P,s} - \tilde{T}_s + (\tilde{Y}_{P,\infty} - \tilde{Y}_{P,s} - \tilde{T}_\infty + \tilde{T}_s) \xi;$$

$$\tilde{Y}_{P,s} = \frac{\tilde{Y}_{P,\infty} - \tilde{T}_\infty + \tilde{T}_s + \gamma}{1 + \beta + A_{s,p}(\beta/\tilde{m})}, \quad (\text{A29})$$

$$\tilde{Y}_O + \tilde{T} = \tilde{Y}_{O,s} + \tilde{T}_s + (\tilde{Y}_{O,\infty} - \tilde{Y}_{O,s} + \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s) \xi;$$

$$\tilde{Y}_{O,s} = \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s - \gamma}{1 + \beta + A_{s,O}(\beta/\tilde{m})}. \quad (\text{A30})$$

ここで、 γ は固体表面における温度勾配で、次式で定義される。

$$\gamma \equiv \left(\frac{d\tilde{T}}{d\xi} \right)_s. \quad (\text{A31})$$

また、式 (A26) で導入された無次元パラメタ β は、式 (A23) の ξ を用いることにより、次のように表示される。

$$\beta = \exp(\tilde{m}) - 1 \quad \text{または} \quad \tilde{m} = \ln(1 + \beta). \quad (\text{A32})$$

なお、この無次元パラメタ β は、燃焼率の表示に重要な役割を果たすため、その物理的意味を把握しておくことがきわめて重要である。液滴燃焼においては、**移動数 (mass transfer number) B** を用いて、無次元燃焼率を $\ln(1+B)$ で表示することが通常行われており、これが燃焼挙動の理解に大きく貢献している。固体炭素球の燃焼においても、無次元燃焼率は式 (A32) により $\ln(1+\beta)$ で表示されるため、 β が移動数に対応していることは容易に推察される。そもそも移動数とは、気相中における物質移動量と、凝縮相 (固相や液相) から気相への物質移動量との比であり、これにより、界面を通して気相へと移動した物質が、どの程度周囲へと移動していくかを示す尺度である。そして、気相中における物質移動量としては、凝縮相表面での気体成分濃度と雰囲気中の気体成分濃度との差で、凝縮相から気相への物質移動量としては、凝縮相の濃度と凝縮相表面での気体成分濃度との差で表現される。なお、移動数については Spalding の解説^{A7, A8} に詳しい記載がある。

固体炭素の燃焼の場合には、表面反応により一酸化炭素や二酸化炭素が生成されるものの、これらを「炭素」を運搬する媒体と考えれば、気相中における「炭素」の物質移動量は

$$\left(\frac{W_C Y_F}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_s - \left(\frac{W_C Y_F}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_\infty$$

と表示されるし、固相から気相への「炭素」の物質移動量は

$$1 - \left(\frac{W_C Y_F}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_s$$

と表示され、結局、移動数 B はこれらの比となる。しかも、式 (A5-2) ならびに式 (A5-3) で導入したパラメタ \tilde{Y}_i (量論質量比の重み付き質量分率) を用いて表示し直すと、

$$B = \frac{\left(\frac{W_C Y_F + W_C Y_P}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_s - \left(\frac{W_C Y_F + W_C Y_P}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_\infty}{1 - \left(\frac{W_C Y_F + W_C Y_P}{W_F} + \frac{W_C Y_P}{W_P} \right)_s} = \frac{(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_\infty - (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s}{\delta - (\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)_s} = \beta \quad (\text{A33})$$

の関係が求められる。なお、最終の等号の導出には、式 (A27) の結合関数 $(\tilde{Y}_F + \tilde{Y}_P)$ を用いている。これより、本解析で用いている無次元パラメタ β は、移動数そのものであることがわかる。

A-3. 解析解が存在する場合の燃焼率

表面反応の酸化剤である酸素ならびに二酸化炭素の表面での値が、それぞれ式 (A30) と式 (A29) で与えられるので、これらを用いて燃焼率を表示すると式 (A16-1) は次式となる。

$$\delta \tilde{m} = A_{s,O} \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s - \gamma}{1 + \beta + A_{s,O}(\beta/\tilde{m})} + A_{s,P} \frac{\tilde{Y}_{P,\infty} - \tilde{T}_\infty + \tilde{T}_s + \gamma}{1 + \beta + A_{s,P}(\beta/\tilde{m})}. \quad (\text{A34})$$

この式中には、固体表面における気相温度の温度勾配 γ が含まれており、これを求めるためには、支配方程式 (A11) を数値的に解かなくてはならない。しかしながら、次の三つの場合には解析解が存在することが知られている^{A5, A6}。ここでは、これらの場合について、燃焼率の解析的表示を導出していく。

[1] 気相反応が存在しない場合 (気相反凍結モデル) においては $L(\tilde{T}) = 0$ であるため、気相の温度分布は

$$\tilde{T} = \tilde{T}_s + (\tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s)\xi \quad (\text{A35})$$

となり、表面における温度勾配 γ は次式となる。

$$\gamma = \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s. \quad (\text{A36})$$

これを式 (A34) に代入すると、燃焼率は次式で表示される。

$$\delta \tilde{m} = A_{s,O} \frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{1 + \beta + A_{s,O}(\beta/\tilde{m})} + A_{s,P} \frac{\tilde{Y}_{P,\infty}}{1 + \beta + A_{s,P}(\beta/\tilde{m})} \quad (\text{A37})$$

なお、表面の反応性が無限大となった場合の燃焼率は次のように表示される。

$$\tilde{m}_{\max} = \ln \left(1 + \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty}}{\delta} \right). \quad (\text{A38})$$

[2] 気相反応の反応速度が無限大の場合 (火炎面モデル) においては、CO 火炎は火炎面となり、固体表面と火炎面との間には酸素が存在せず、火炎面と雰囲気との間には一酸化炭素が存在していない。そこで、固体表面と火炎面との間の温度分布は、式 (A30) より

$$\tilde{T} = \tilde{T}_s + (\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s)\xi \quad (\text{A39})$$

となり、表面における温度勾配 γ は次式となる。

$$\gamma = \tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s. \quad (\text{A40})$$

これを式 (A34) に代入すると、燃焼率は次のように表示される。

$$\delta \tilde{m} = A_{s,P} \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty} - \delta\beta}{1 + \beta}. \quad (\text{A41})$$

ちなみに、表面の反応性が無限大となった場合の燃焼率は

$$\tilde{m}_{\max} = \ln \left(1 + \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty}}{\delta} \right). \quad (\text{A42})$$

となり、式 (A38) と全く同じ形となっている。つまり、表面の反応性が無限大という極限においては、気相反応の有無が燃焼率に影響を及ぼしてはいないということがわかる。

一方、火炎の位置 \tilde{r}_f は酸素と一酸化炭素とがともに 0 となる場所であるため、式 (A27) ならびに式 (A28) より次式が得られる。

$$\tilde{r}_f = \frac{\tilde{m}}{\ln[1 + \tilde{Y}_{O,\infty}/(2\delta)]}. \quad (\text{A43})$$

なお、式 (A43) において $\tilde{r}_f < 1$ となると、もはや火炎面モデルは使用できなくなる。その場合には次で述べる火炎付着モデルを用いることとなる。

[3] 一酸化炭素の生成がない場合 (火炎付着モデル) においては、これまで取り扱ってきた解析で、表面ならびに気相中に一酸化炭素が存在しない ($\tilde{Y}_F = 0$) との仮定を行えばよい。これにより酸素および二酸化炭素の固体表面での値は

$$\tilde{Y}_{O,s} = \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} - 2\delta\beta}{1 + \beta}; \quad \tilde{Y}_{P,s} = \frac{\tilde{Y}_{P,\infty} + \delta\beta}{1 + \beta} \quad (\text{A44})$$

となり、燃焼率は次のように表示される。

$$\delta \tilde{m} = A_{s,O} \frac{\tilde{Y}_{O,\infty} - 2\delta\beta}{1+\beta} + A_{s,P} \frac{\tilde{Y}_{P,\infty} + \delta\beta}{1+\beta}. \quad (\text{A45})$$

なお、 β の増加にともない $\tilde{Y}_{O,s}$ が減少することが式 (A44) からわかるが、 $\tilde{Y}_{O,s}$ が負となつては物理的に意味のない取り扱いとなるため、火炎付着モデルが適用できるのは $\tilde{Y}_{O,s} \geq 0$ 、つまり

$$\beta \leq \frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{2\delta} = \beta_a \quad (\text{A46})$$

の場合である。そして、これに対応する燃焼率は次のように表示される。

$$\tilde{m} \leq \tilde{m}_a = \ln \left(1 + \frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{2\delta} \right). \quad (\text{A47})$$

ちなみに、この条件が満足されない場合には、前述の火炎面モデルを用いることとなる。なお、火炎面モデルを用いて求めた火炎付着時の燃焼率と、火炎付着モデルが適用できる限界の燃焼率とを比較すると、当然のことではあるが、両者が一致していることがわかる。

ここでの結果を取りまとめ、具体的な数値を代入して燃焼率を求めると図 A1(a)や図 A1(b)が得られる。これらより、気相反応凍結モデルで算出される燃焼率は燃焼率の上限を、火炎面モデルや火炎付着モデルで算出される燃焼率は燃焼率の下限を構成していることがわかる。この結果からも、CO火炎が形成されると、酸素は火炎にて消費され、炭素表面に直接到達できなくなるため、燃焼率の低下が引き起こされるということが伺い知れる。

A-4. 燃焼率の近似表示

気相反応速度が有限である場合には、気相反応の存在は、温度分布や濃度分布を介して、固体表面への酸化剤の供給に影響を及ぼすため、燃焼率を求めるためには数値計算を行わざるをえない。また、A-3節で取り上げた解析解についても、これらは燃焼率 \tilde{m} についての指数関数を含む超越方程式であるため、燃焼率 \tilde{m} を求めるには数値計算を行わざるをえない。

しかしながら、固体の燃焼における無次元燃焼率は、一般に、1に比べて十分小さいため、この特性を利用すれば、近似的ではあるが簡便でしかも精度のよい無次元燃焼率の表示が可能となる。一般に、 $\tilde{m} \ll 1$ の場合には、移動数 β と無次元燃焼率 \tilde{m} との間に

$$\frac{\beta}{1+\beta} = 1 - \exp(-\tilde{m}) \approx \tilde{m} \quad (\text{A48})$$

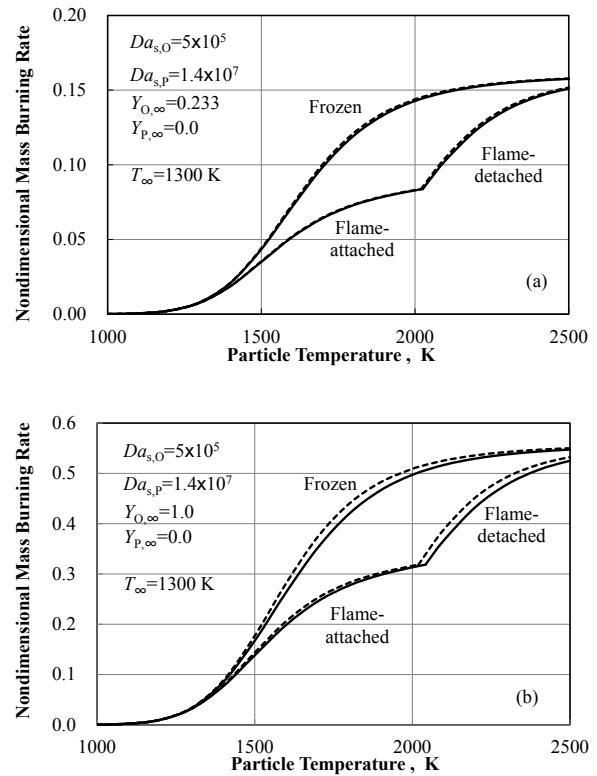


図 A1 解析解が存在する場合の表面温度と無次元燃焼率との関係；(a) 空气中；(b) 酸素中。実線は解析解の数値計算結果；破線は近似表示式の値。

の関係^{A4}が存在するため、これを用いて移動数 β の近似的表示が求められれば、式(A32)を介して、燃焼率の高精度な近似表示が可能となる。近似式として報告されている β は、以下のとおりである。

[1] 気相反応が存在しない場合（気相反応凍結モデル）：

$$\beta \approx \left(\frac{A_{s,O}}{1+A_{s,O}} \right) \left(\frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{\delta} \right) + \left(\frac{A_{s,P}}{1+A_{s,P}} \right) \left(\frac{\tilde{Y}_{P,\infty}}{\delta} \right). \quad (\text{A49})$$

[2] 気相反応の反応速度が無限大の場合（火炎面モデル）：

$$\beta \approx \left(\frac{A_{s,P}}{1+A_{s,P}} \right) \left(\frac{\tilde{Y}_{O,\infty} + \tilde{Y}_{P,\infty}}{\delta} \right). \quad (\text{A50})$$

[3] 一酸化炭素の生成がない場合（火炎付着モデル）：

$$\beta \approx \left(\frac{A_{s,O}}{1+2A_{s,O}-A_{s,P}} \right) \left(\frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{\delta} \right) + \left(\frac{A_{s,P}}{1+2A_{s,O}-A_{s,P}} \right) \left(\frac{\tilde{Y}_{P,\infty}}{\delta} \right) \quad (\text{A51})$$

なお、表面ダムケラ数 $A_{s,i}$ ($i = O, P$) については、表面反応の反応速度定数 $k_{s,i}$ と酸化剤の物質伝達係数 h_D とがそれぞれ

$$k_{s,i} = B_{s,i} \left(\frac{T_\infty}{T_s} \right) \exp \left(- \frac{T a_{s,i}}{T_s} \right), \quad h_D = Nu_D \frac{D_\infty}{2r_s} \quad (\text{A52})$$

と表示されるので、粒子が小さい場合 ($Nu_D = 2$) には、 $A_{s,i} = k_{s,i}/h_D$ の関係が成立していることとなる。ここで、 Nu_D は物質移動に関するヌッセルト数である。しかも、式 (A49)～式 (A51) の関係を用いれば、固体燃焼における定性的な燃焼率 (有次元) の表示式^{A9}

$$(\rho_s v_s) \approx \rho_\infty \frac{(\tilde{Y}_{\text{ox},\infty}/\delta)}{(l/k_s) + (l/h_D)} \quad (\text{A53})$$

すらも、 $\beta \ll 1$ の条件を用いれば、 $\tilde{m} = \ln(1+\beta) \approx \beta$ を介して導出可能である^{A4}。また、 Nu_D が 2 から隔たっている場合、つまり流れ場中での燃焼では、有効拡散係数として D_∞ を ($Nu_D/2$) 倍した値を用いることで、燃焼率の算出が可能である^{A2}。その際には表面ダムケラ数は次式を用いるのが適切である。

$$A_{s,i} = \frac{k_{s,i}}{(Nu_D/2)D_\infty/r_s} = \frac{1}{Nu_D/2} (A_{s,i})_{Nu_D=2} \quad (\text{A54})$$

式(A49)～式(A51)の示唆するところは、表面温度が低く $A_{s,i} \ll 1$ の場合には、固体炭素表面への酸化剤の供給は十分であるにもかかわらず、表面反応が緩慢なために、燃焼は化学反応により律速され、燃焼率は主として表面反応の反応速度 $k_{s,i}$ に依存する状況となること、一方、表面温度が高く $A_{s,i} \gg 1$ の場合には、表面反応の進行が急速であるにもかかわらず、酸化剤の供給がこれに追従できないために、燃焼は酸化剤の拡散により律速され、燃焼率は主として酸化剤の濃度だけに依存する状況となることである。ちなみに、前者を称して**化学反応支配領域** (kinetically controlled regime) での燃焼、後者を称して**拡散支配領域** (diffusionally controlled regime) での燃焼と言いつつ習わされている。

なお、ここで取り上げた近似式と、A-3 節で取り上げた解析解との値の違いについては、すでに文献^{A4}で調べられており、空気を酸化剤とした場合には最大 2% 程度、酸素を酸化剤とした場合でも最大 7% と報告されている (図 A1 参照)。ここでの近似式が比較的よい精度を保持している理由としては、移動数 β が自然対数の中に入った表示式となっていることが挙げられる。そして、この近似式が定性的のみならず定量的にも利用可能なことから、単一固体粒子の燃焼挙動解明の上で大きな役割を果たすことが期待される。

とはいえ、この近似式なり解析解が、現実とかけ離れた状況を表わしているのであれば、これらは数値計算の精度確認にしか使用できず、利用価値が非常に限定されてしまう。ここでは、解析解が示すような状況が実際に

存在しうるのか否かの検証を通して、近似式の有効性や有用性を論じていく。

実際の固体燃料として多用されている石炭については、これを燃焼させる際に微粉として用いることが多く、しかも、燃料としての燃焼性と、微粉砕する経済性との兼ね合いから、通常の微粉炭燃焼では、平均粒径が 70 ~ 80 μm 程度の微粉炭が使用されている。ここでは、この微粉炭の寸法を参考にしつつ、粒子直径が 100 μm 以下の場合に、解析解が示すような状況が実際に生じうるのか否かを検討してみる。

まず検討しなくてはならないことは、気相反応が存在するかどうかということで、これが存在していなければ、気相反応凍結モデルが適用可能ということになる。もし、気相反応が存在し CO 火炎が形成されるのであれば、気相反応速度を調べ、これが実質上無限大と見なせるほど大きいのかどうかの検討を行わなくてはならない。

気相反応により火炎が形成されるためには、定性的には、空気力学的特性時間と反応特性時間とが釣り合っていないなければならない。静止雰囲気中の固体粒子の場合には、空気力学的特性時間は反応物質の拡散に要する特性時間であり、 $t_d \sim r_s^2/D_\infty$ を用いて拡散特性時間を評価することとなる。一方、反応特性時間については、化学反応速度 k を用いて、 $t_c \sim 1/k$ で評価することとなる。このことより、粒子径が小さくなった場合には、拡散特性時間 t_d が反応特性時間 t_c よりも短くなり、火炎が形成されえない状況が出現してもおかしくはないとの結果が推察される。

A-5. 気相反応による火炎形成の条件^{A10}

気相中に CO 火炎が形成される条件を求めるには、エネルギー保存式 (A11) の漸近解析を行う必要がある。漸近解析とは、気相反応が存在しない場合の厳密解である式 (A35) を用いつつ、しかもこれからの温度の隔たりに着目して解析する方法である。つまり、気相反応の影響により、最高温度 T_s あたりで温度が微小な変形を受け、これが

$$(\tilde{T})_m = \tilde{T}_s + (\tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s) \xi + \varepsilon \tilde{T}_s \lambda \theta(\xi) + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A55})$$

で表示された場合に、 θ がいかなる関数となるかを、内部領域 (気相反応が存在する領域) と外部領域 (反応が存在しない領域) とで調べ、決定する解析手法である。ちなみに、微小量 $\varepsilon = T_s/T a_g$ と表示される。

内部領域については、微小な温度上昇を取り扱うため、位置の変数も引伸ばす必要があり、

$$\xi = \varepsilon \left(\frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty} \right) \chi \quad (\text{A56})$$

で定義される変数 χ を用いることとなる。すると、式 (A55) は

$$\left(\tilde{T}\right)_{\text{in}} = \tilde{T}_s [1 - \varepsilon \{\chi - \lambda \theta(\chi)\}] + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A57})$$

となる。さらに、これを式 (A30) に代入すれば、酸化剤の濃度分布は

$$\left(\tilde{Y}_O\right)_{\text{in}} = \tilde{Y}_{O,s} + \varepsilon (\tilde{Y}_{O,\infty} - \tilde{Y}_{O,s}) \left(\frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty} \right) \chi - \varepsilon \tilde{T}_s \lambda \theta(\chi) + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A58})$$

と表示される。この式の右辺第一項の $\tilde{Y}_{O,s}$ は、CO 火炎形成時においては、雰囲気中の酸素濃度に比べて十分小さいものの、この値自体が CO 火炎の形成に密接な関連があるため検討対象から除外することはできない。このことに注意しつつ、

$$\lambda = \frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty}, \quad \eta_0 = \frac{\tilde{Y}_{O,s}}{\varepsilon \tilde{T}_s \lambda} \quad (\text{A59})$$

の無次元パラメタを導入すれば、式 (A58) は次のように表示される。

$$\left(\tilde{Y}_O\right)_{\text{in}} = \varepsilon \tilde{T}_s \lambda (\chi - \theta + \eta_0) + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A60})$$

ここで、無次元パラメタ λ は気相反応の燃焼熱と顕熱との比となっている。また、固体表面における酸素濃度は

$$\tilde{Y}_{O,s} = \frac{\tilde{Y}_{O,\infty}}{1 + \beta + A_{s,O}(\beta/\tilde{m})} \left\{ 1 - \left(\frac{d\theta}{d\chi} \right)_s \right\} \quad (\text{A61})$$

と表示されるが、この導出には、式 (A57) を微分することにより得られた固体表面での温度勾配

$$\begin{aligned} \gamma &\equiv \left(\frac{d\tilde{T}}{d\xi} \right)_s = \left[\frac{d\chi}{d\xi} \frac{d\left(\tilde{T}\right)_{\text{in}}}{d\chi} \right]_s \\ &= -(\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty) + \tilde{Y}_{O,\infty} \left(\frac{d\theta}{d\chi} \right)_s + O(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (\text{A62})$$

が用いられている。一方、一酸化炭素の濃度分布については、式 (A27) と式 (A28) から得られる結合関数 $(\tilde{Y}_F - \tilde{Y}_O)$ を用いることにより、次のように決定される。

$$\left(\tilde{Y}_F\right)_{\text{in}} = \left(\frac{2\delta\beta - \tilde{Y}_{O,\infty}}{1 + \beta} \right) - O(\varepsilon) = \tilde{Y}_{F,s} \quad (\text{A63})$$

外部領域については、気相反応が存在しないものの、内部領域での温度上昇があるため、温度分布が変形を受け、

$$\left(\tilde{T}\right)_{\text{out}} = \tilde{T}_s + (\tilde{T}_\infty - \tilde{T}_s) \xi + \varepsilon \tilde{T}_s \Theta(\xi) + O(\varepsilon^2) \quad (\text{A64})$$

となる。しかしながら、気相反応が存在しないため $d\Theta^2/d\xi^2 = 0$ 、しかも $\Theta|_{\xi=1} = 0$ なので、温度上昇は次式となる。

$$\Theta = -C(1 - \xi) \quad (\text{A65})$$

なお、内部領域と外部領域のそれぞれの解は、境界において値ならびに傾きが連続でなければならないので、

$$\lambda(\theta)_{\chi \rightarrow \infty} = -C, \quad \left(\frac{d\theta}{d\chi} \right)_{\chi \rightarrow \infty} = 0 \quad (\text{A66})$$

の関係が得られ、これが内部解の境界条件となっている。また、固体表面 ($\chi=0$) においては、気相反応の有無によらず固体炭素の表面温度を一定に保っているため、

$$(\theta)_{\chi=0} = 0 \quad (\text{A67})$$

が内部解のもう一つの境界条件となっている。

内部解の満たすべき支配方程式としては、式 (A57)、式 (A60)、式 (A63) をエネルギー保存式 (A11) に代入することにより、次式のように求められる。

$$\frac{d^2\theta}{d\chi^2} = -\Delta(\chi - \theta + \eta_0)^{1/2} \exp(\lambda\theta - \chi) \quad (\text{A68})$$

ここで、修正気相ダムケラ数 Δ は次式で表示される^{A4}。

$$\begin{aligned} \Delta &= Da_g \exp\left(-\frac{\tilde{T}a_g}{\tilde{T}_s}\right) \\ &\left\{ \left(\frac{\beta}{\tilde{m}} \right) \left(\frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty} \right) \right\}^2 \left(\frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}a_g} \right)^{3/2} \left(\frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_s} \right)^{1/2} \frac{\tilde{Y}_{F,s}}{(\lambda\tilde{T}_s)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (\text{A69})$$

式 (A68) は、パラメタの値によっては解析解が存在するものの、一般には、数値計算により解を求めざるを得ない。この微分方程式の特徴としては、修正気相ダムケラ数 Δ が小さければ、境界条件を満足する温度上昇曲線が二つ存在するものの、 Δ が限界値では解が一つ、限界値を超えると解が存在しなくなることが挙げられる。つまり、修正気相ダムケラ数 Δ と最高到達温度 θ_∞ との関係を調べると、燃焼現象に特有なダムケラ数と温度上昇の S 字曲線において、下枝から中枝にあたる部分に対応しており、 Δ の限界値が着火の条件を与えていることは明白な事実である。このため、 Δ の限界値がパラメタ λ や η_0 にどのように依存しているかを調べれば、CO 火炎の形成条件が見出されることとなる。

着火の条件については、 $(1/\lambda)$ と $(2\Delta/\lambda)$ とを用いて整理することの有用性を確認した後、数値計算により求められた Δ_1 を、パラメタ λ や η_0 の関数として表示する努力がなされ、次の関係式^{A10}が報告されている。

$$2\Delta_1\lambda = \frac{1}{\sqrt{\eta_0} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\exp(\eta_0) \operatorname{erfc}(\sqrt{\eta_0}) + \left\{ \frac{1}{F(\lambda)} - 1 \right\} \exp\left(-\frac{\sqrt{\eta_0}}{2}\right) \right]}; \quad (\text{A70})$$

$$F(\lambda) = 0.56 + \frac{0.21}{\lambda} - \frac{0.12}{\lambda^2} + \frac{0.35}{\lambda^3}. \quad (\text{A71})$$

A-6. CO 火炎の形成と炭素粒径

CO 火炎形成の有無に関する関係式を用いて、火炎が形成される粒子直径を求めてみると、図 A2 が得られる^{A11}。パラメタは酸素質量分率 $Y_{O,\infty}$ ならびに雰囲気温度 T_∞ で、二酸化炭素については $Y_{P,\infty} = 0$ としている。また、CO-O₂ 反応の反応速度は水蒸気濃度にも依存するため、水蒸気質量分率は $Y_{A,\infty} = 0.003$ としている。図より、雰囲気温度 $T_\infty = 1300$ K では火炎が形成される粒子直径が 600 μm 程度であること、雰囲気温度や酸素濃度が高くなるとこの粒径が 200 μm 程度まで低下することが示されており、目下検討対象としている粒径 100 μm 以下の粒子では、CO 火炎を伴わないことが明確に示されている。

ちなみに、表面反応の反応速度式は表 1 に記載の通りであるし、気相反応の反応速度式には、Howard, et al.^{A12} が提案し、頻度因子中に $B_g = B'_g \sqrt{\rho Y_{A,\infty} / W_A}$ のように水蒸気濃度の影響が加味されたアレニウス型の表示式を用いている。ただし、具体的な数値としては、実験^{A13} により決定された $B'_g = 9.1 \times 10^6$ ($\text{m}^3/\text{mol}/\text{s}$) ならびに $E_g = 113$ kJ/mol を用いている。

なお、電極用炭素の粒子 (直径 100 μm) を用いての酸素雰囲気中での着火実験においても、気相中に CO 火炎が形成されることはなかったとの報告^{A14} もあり、計算結果の妥当性を裏付けている。さらには、燃焼率に関して、

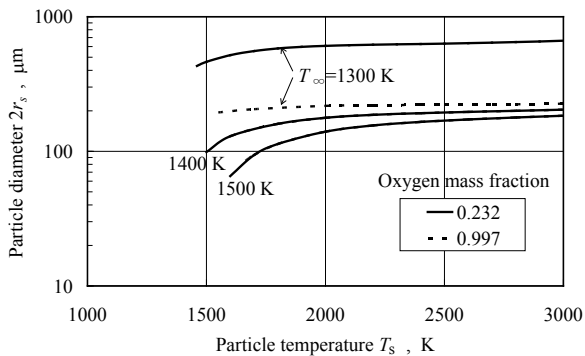


図 A2 CO 火炎が形成される際の粒子温度 T_s と粒径 $2r_s$ との関係^{A11}。パラメタは酸素質量分率 $Y_{O,\infty}$ ならびに雰囲気温度 T_∞ で、 $Y_{P,\infty} = 0$ 。

気相反応凍結モデルの解析解ならびに近似解と、文献中の実験結果との直接的な比較検討が試みられており、実験結果と計算結果との間には、傾向および概略値が一致している旨の報告^{A4} が行われている。

以上、粒子直径が 100 μm 以下の炭素粒子の燃焼では、CO 火炎を伴うことなく、それゆえ気相反応凍結モデルの使用が可能であること、解析的に燃焼率が導出されること、さらには近似式にてこの燃焼率を精度よく表示できることなどが明らかになった。実用的にも用いることが可能な燃焼率の近似式を導出できたことを受けて、次には、炭素球の燃焼に伴う過渡的変化を考えることとする。

A-7. 燃焼炭素球の過渡的変化

これまでの、静止雰囲気中における炭素球の燃焼について、定常状態にて燃焼挙動の解析を行ってきた。ここでは、炉あるいは燃焼室に投入された固体炭素の燃焼について調べることとする。燃料として固体炭素を想定するのであれば表面反応のみを考えればよく、揮発分が分解して表面から吹き出すことなどは考える必要がない。しかも、表面反応にともなう発熱のために、固体炭素の粒子温度が上昇した後は、燃焼による発熱と周囲への放熱とが釣り合う温度で燃焼が維持されるようになる。このような状況を踏まえつつ、ここでは、固体炭素粒子の過渡的な燃焼挙動を調べていくこととする。

過渡的な燃焼挙動を解析するには、種々の取り扱いが考えられるものの、気相における現象に準定常の仮定 (quasi-steady assumption) を導入することが最も簡便な取り扱いと考えられる。準定常の仮定については、液滴燃焼の解析^{A15} においてよく用いられる仮定で、炭素粒子の燃焼に当てはめれば、粒子温度の履歴は熱的釣り合いに依存して変化するものの、熱的釣り合いにより粒子温度が決まると、気相の温度分布や化学種の濃度分布については定常状態の分布が瞬時に形成されるとする考え方である。準定常の仮定の妥当性については、液滴燃焼の総説論文^{A15} に記載されているように、気相中における熱移

動や物質移動の輸送速度と、炭素粒子の表面後退速度とを比較することにより、前者は温度伝導率や拡散係数に依存し $10^0 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度のオーダー、後者は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度のオーダーとのことで、この仮定が広く受け入れられている。ここでは、文献^{A2, A3, A5, A6}の取り扱いに従い、燃焼固体炭素の時間変化を解析してみる。

まず、炭素粒子の粒径に着目して、この時間変化を考えてみると、表面反応により炭素が一酸化炭素なり二酸化炭素なりに酸化されることで、炭素粒子の粒径が減少するため、その時間変化は燃焼率に密接に関わりあっているのは当然のことである。単位時間あたりの燃焼量 m は

$$m = -\frac{d}{dt} \left(\rho_C \frac{4}{3} \pi r_s^3 \right) \quad (\text{A72})$$

と表示されるので、炭素粒子の粒径の時間変化は、

$$\frac{dR^2}{d\tilde{t}} = -2\tilde{m} \quad (\text{A73})$$

のように表示される。なお、ここでの式変形には、無次元変数

$$R = \frac{r_s}{r_{s,0}}, \quad \tilde{t} = \frac{\rho_\infty D_\infty}{\rho_C r_{s,0}^2} t, \quad (\text{A74})$$

ならびに、式 (A5-4) で定義した無次元燃焼率 $\tilde{m} = m/(4\pi\rho_\infty D_\infty r_s)$ を用いている。

一方、粒子温度の時間変化については、粒子表面での熱的釣り合いを考えていけばよい。熱的釣り合いは、ベクトル表示では次式のように表される。

$$4\pi r_s^2 \left[\rho \sum_i (\mathbf{v} + \mathbf{V}) h_i Y_i - \lambda \nabla T \right]_g - 4\pi r_s^2 \left(\rho \sum_i \mathbf{v} h - \lambda \nabla T \right)_C = -\rho_C \left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right) \frac{d}{dt} (cT)_C - 4\pi r_s^2 \varepsilon \sigma_{\text{SB}} (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (\text{A75})$$

ここで、左辺第 1 項は気相側での熱の流入流出を、左辺第 2 項は固相側での熱の流入流出を、右辺第 1 項は炭素球表面温度の時間変化を、右辺第 2 項はふく射による熱移動を表している。そこで、前出の無次元変数を用いるとともに、新たな無次元パラメタとして

$$C = \frac{c_C}{c_P}, \quad Q_{s,0} = \frac{W_C q_{s,0}}{W_F q^0}, \quad Bo = \left(\frac{\rho_\infty D_\infty c_P}{\sigma_{\text{SB}} r_{s,0}} \right) \left(\frac{c_P W_P}{W_F q^0} \right)^3 \quad (\text{A76})$$

を導入するとともに、固体表面での質量収支の関係式 (A15-1) ~ (A15-3) を用いて式変形を行うと、粒子温度の時間変化は次式で表示される。

$$\left(\frac{C}{3} \right) R^2 \left(\frac{d\tilde{T}}{d\tilde{t}} \right) = \left(\frac{d\tilde{T}}{d\tilde{r}} \right)_s - \tilde{m} (1-C) (\tilde{T}_s - \tilde{T}_0) + Q_{s,0} A_{s,0} \tilde{Y}_{O,s} + (Q_{s,0} - 1) A_{s,p} \tilde{Y}_{P,s} - \left(\frac{\varepsilon R}{Bo} \right) (\tilde{T}_s^4 - \tilde{T}_\infty^4) \quad (\text{A77})$$

ここで、 Bo はボルツマン数 (Boltzmann number), σ_{SB} はステファン-ボルツマン定数 (Stefan-Boltzmann constant), ε は放射率 (emissivity) である。また、簡単化のため炭素球内部の温度は一様とし、 $(dT/dr)_C = 0$ を仮定している。なお、 $q_{s,0}$ は表面反応 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ の発熱量 (炭素単位質量あたり) である。

燃焼炭素粒子の過渡的变化について、粒径ならびに粒子温度の時間変化が式 (A73) ならびに式 (A77) により表示されうるので、これらを用いることにより固体炭素の粒子温度、燃焼率、粒径の時間変化を数値計算により調べることが行われてきている^{A2, A3, A4, A11}。これによると、燃焼室に投入された炭素粒子は、雰囲気温度あたりまでは、雰囲気からの熱移動ゆえに急速に加熱されるものの、雰囲気温度近辺では緩慢な温度上昇を呈する準定常状態に到達すること、その後は、表面反応の活性化に伴い 2700 K 程度 (空気雰囲気中) まで粒子温度が上昇し、燃焼が進行するものの、燃焼完結に伴い粒子温度の急激な低下が引き起こされることなどが報告されている。また、粒径の時間変化については、加熱期間の初期を除けば、「 d^2 -則」がほぼ成立していることが確認されている。

- [A1] 小林清志, 荒木信幸, 牧野 敦. (1988). 固体炭素の燃焼の反応性ガス力学的解析, 燃焼工学—基礎と応用—. 理工学社, 東京, pp. 124-136.
- [A2] Makino, A. and Law, C. K. (1986). Quasi-steady and Transient Combustion of a Carbon Particle: Theory and Experimental Comparisons. *Proc. Combust. Inst.*, **21**, 183-191.
- [A3] Makino, A. (1992). Drag Coefficient of a Slowly Moving Carbon Particle Undergoing Combustion. *Combust. Sci. Technol.*, **81**, 169-192.
- [A4] Makino, A. (1992). An Approximate Explicit Expression for the Combustion Rate of a small Carbon Particle. *Combust. Flame*, **90**, 143-154.
- [A5] Libby, P. A. and Blake, T. R. (1979). Theoretical Study of Burning Carbon Particles. *Combust. Flame*, **36**, 139-169.
- [A6] Libby, P. A. and Blake, T. R. (1981). Burning Carbon Particles in the Presence of Water Vapor. *Combust. Flame*, **41**, 123-147.

- [A7] Spalding, D. B. (1954). The Calculation of Mass Transfer Rates in Absorption, Vaporization, Condensation and Combustion Processes. *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, **168**, 545-570.
- [A8] Spalding, D. B. (1955). Heat and Mass Transfer with Chemical Reaction. *Some Fundamentals of Combustion*, Butterworths, London, pp. 82-148.
- [A9] Glassman, I (1986). Diffusional Kinetics. *Combustion, 2nd Ed.*, Academic, Orlando, pp.388-390.
- [A10] Makino, A. and Law, C. K. (1990). Ignition and Extinction of CO flame over a Carbon Rod. *Combust. Sci. Technol.*, **73**, 589-615.
- [A11] Makino, A. and Law, C. K. (2009). An Analysis of the Transient Combustion and Burnout Time of Carbon Particles. *Proc. Combust. Inst.*, **32**, 2067-2074.
- [A12] Howard, J. B., Williams, G. C., and Fine, D. H. (1973). Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Postflame Gases. *Proc. Combust. Inst.*, **14**, 975-986.
- [A13] Makino, A., Araki, N., and Mihara, Y. (1994). Combustion of Artificial Graphite in Stagnation Flow: Estimation of Global Kinetic Parameters from Experimental Results. *Combust. Flame*, **96**, 261-274.
- [A14] Ubhayakar S. K. and Williams, F. A. (1976). Burning and Extinction of a Laser-Ignited Carbon Particle in Quiescent Mixtures of Oxygen and Nitrogen. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 747-756.
- [A15] Law, C. K. (1982). Recent Advances in Droplet Vaporization and Combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **8**, 171-201.

補遺 B.

ホウ素粒子燃焼時の気相（包圍）火炎形成の有無について

粒子が燃焼する際に、気相火炎が形成されるか否かは、炭素の場合^{16, 20, 21}と同様、漸近解析（補遺 A の A-5 節参照）を用いて調べる必要がある．気相における総括反応を $\text{BO} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3$ と仮定し、この頻度因子を B_g 、活性化エネルギーを T_{a_g} とすれば、漸近解析が示すところは、修正気相ダムケラ数

$$\Delta = \frac{B_g r_s^2}{D_\infty} \left(\frac{\rho_\infty}{2W_P} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\tilde{T}a_g}{\tilde{T}_s}\right) \left(\frac{\beta}{\tilde{m}} \frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty} \right)^2 \left(\frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}a_g} \right)^{5/4} \frac{(\tilde{Y}_F)_s}{(\lambda \tilde{T}_s)^{3/4}} \quad (\text{B1})$$

が次の近似式^{B1}で表示される着火ダムケラ数 Δ_I を超えた場合に、気相火炎が形成されるというものである．

$$2\Delta_I \lambda = \frac{1}{(\eta_0)^{1/4} + e^{\eta_0} \int_{(\eta_0)^{1/4}}^{\infty} \exp(-t^4) dt + \left\{ \exp\left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\lambda-1}{\lambda}}\right) - 1 \right\} \exp\left(-\frac{\sqrt{\eta_0}}{2}\right)} \quad (\text{B2})$$

なお、式中の各記号は以下のとおりである．

$$\eta_0 = \frac{\tilde{Y}_{\text{O},\infty}}{1 + \beta + A_{\text{s,O}}(\beta/\tilde{m})} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(\frac{\tilde{T}a_g}{\tilde{T}_s^2 \lambda} \right), \quad (\text{B3})$$

$$(\tilde{Y}_F)_s = \frac{-\tilde{Y}_{\text{O},\infty} + 1.5\beta}{1 + \beta} + \frac{\tilde{Y}_{\text{O},\infty}}{1 + \beta + A_{\text{s,O}}(\beta/\tilde{m})} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (\text{B4})$$

$$\lambda = \frac{\tilde{Y}_{\text{O},\infty}}{\tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty}, \quad \tilde{T} = \frac{\alpha_F c_p T}{\delta q^o}, \quad (\text{B5})$$

$$\tilde{Y}_F = \frac{\alpha_F}{\delta} Y_F, \quad \tilde{Y}_O = \frac{\alpha_O}{\delta} Y_O, \quad (\text{B6})$$

$$\delta = \frac{W_P}{W_B}, \quad \alpha_F = \frac{v_P W_P}{v_F W_F}, \quad \alpha_O = \frac{v_P W_P}{v_O W_O}. \quad (\text{B7})$$

そして、添字 B, O, F, P はそれぞれホウ素、酸素、BO、 B_2O_3 を示す．

つまり、気相火炎が形成される条件に関しては、物理化学定数が既知で、しかも雰囲気条件が明確に定義されていれば、粒径 $2r_s$ の関数として算出可能ということになる．総括気相反応の頻度因子 B_g ならびに活性化エネルギー T_{a_g} については、補遺 C より $B_g = 3 \times 10^7 \text{ (m}^3/\text{mol)}^{3/4} \text{s}^{-1}$ 、 $T_{a_g} = 32000 \text{ K}$ （または $E_g = 266 \text{ kJ/mol}$ ）と見積られるので、これを用いて、気相火炎が形成される粒径 $2r_s$ を粒子温度に対して求めてみると図 B1 が得られる．パラメタは雰囲気温度ならびに酸素質量分率である．図より、ここで検討対象としている粒径 $100 \mu\text{m}$ 程度ないしはそれ以下のホ

ウ素粒子については、燃焼時に気相火炎を伴うことがないとの結論に到達する．

[B1] Makino, A., Akiraki, N., and Mihara, Y. (1994). Combustion of Artificial Graphite in Stagnation Flow: Estimation of Global Kinetic Parameters from Experimental Results. *Combust. Flame*, **96**, 261-274.

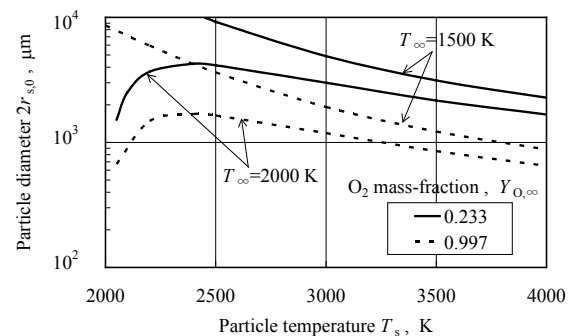


図 B1 気相火炎が形成される際の粒子温度 T_s と粒径 $2r_{s,0}$ との関係．パラメタは雰囲気温度と酸素質量分率．

補遺 C.

ホウ素表面上方に形成される気相火炎の反応速度定数

ホウ素粒子が燃焼している際に、粒子を取り囲むように形成される気相火炎を観察し、この反応速度を求めることは至難の業である。とはいえ、気相反応の形成について考えるのであれば、これは空気力学的特性時間と化学反応特性時間とが釣り合った場合に達成されるわけで、反応速度を測定する際には粒子形状の燃焼にこだわる必要は全くない。空気力学的特性時間が明確に定義できる流れ場としては、よく知られている例として「よどみ流れ」の場が存在しており、そこでは速度勾配と呼ばれるひとつのパラメタにより流れ場全体が明確に定義される。それゆえ、気相火炎の出現や吹消えが生じる速度勾配を見出しさえすれば、この速度勾配が化学反応の反応性と釣り合っていることとなり、それらに対応した総括気相反応の反応速度定数の推算が可能となる。

固体炭素の場合には、一様流中に黒鉛の丸棒を設置することで形成される二次元よどみ流れの場が用いられてきた。そして、黒鉛を徐々に加熱していった際に、表面上方に形成される気相火炎が出現した時点の表面温度を測定するとともに、実験条件を種々変化させて総括反応速度定数を求める、という試み^{B1, C1}が行われてきており、算出された反応速度定数の妥当性については、その後に実施された一連の実験的研究^{C1-C7}により検証されている。

ここでは、実験結果^{C8}を基に、ホウ素の気相火炎出現時の総括反応速度定数の推算を試みる。その実験では、軸対称よどみ流れ中に円板状ホウ素試料を設置し、これを加熱することによる燃焼特性の調査が行われており、その中でも、加熱時に試料表面上方に形成される緑色の気相火炎を検知しつつ、その時点の試料表面温度を測定した実験結果に、ここでは注目する。

原理的には、修正気相ダムケラ数 Δ が着火ダムケラ数 Δ_1 を超えた場合に気相火炎が形成される（補遺 A の A-5 節および補遺 B 参照）というものであるが、軸対称よどみ流れ中での燃焼と粒子の燃焼とでは、流れ場や解析方法の仮定が少々異なるため、ここでの修正気相ダムケラ数は次式で定義される。

$$\Delta = \frac{B_g}{2a} \left(\frac{\rho_\infty}{2W_p} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\tilde{T}a_g}{\tilde{T}_s}\right) \left\{ \frac{\beta}{(-f_s) \tilde{T}_s - \tilde{T}_\infty} \right\}^2 \left(\frac{\tilde{T}_s}{\tilde{T}a_g} \right)^{5/4} \left(\frac{\tilde{T}_\infty}{\tilde{T}_s} \right)^{1/4} \frac{(\tilde{Y}_F)_s}{(\lambda \tilde{T}_s)^{3/4}} \quad (C1)$$

ここで、 a は速度勾配である。無次元燃焼率に相当する固体表面での流れ関数は

$$-f_s \approx \frac{\ln(1+\beta)}{K} \quad (C2)$$

により近似表示^{C4, C7}される。また、移動数 (transfer number) β 、補正係数 K 、表面ダムケラ数 $A_{s,i}$ は次のように表示される。

$$\beta \approx \left(\frac{KA_{s,O}}{1+KA_{s,O}} \right) \left(\frac{2W_B}{W_O} Y_{O,\infty} \right) + \left(\frac{KA_{s,P}}{1+KA_{s,P}} \right) \left(\frac{W_B}{W_P} Y_{P,\infty} \right), \quad (C3)$$

$$K \approx \sqrt{\frac{2}{3} \frac{T_\infty}{T_s} \left(1 - \frac{T_\infty}{2T_s} \right)} + \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad (C4)$$

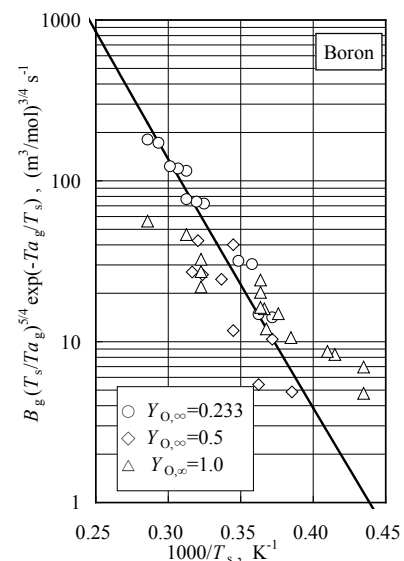
$$A_{s,i} = \frac{B_{s,i}}{\sqrt{2a(\mu/\rho)_\infty}} \frac{T_\infty}{T_s} \exp\left(-\frac{Ta_{s,i}}{T_s}\right), \quad (i=O, P). \quad (C5)$$

ここで、 ρ は密度、 μ は粘性係数である。

なお、気相火炎出現時の総括反応速度定数の推算においては、実験条件や既知の熱物性値を用いて式(C1)中の

$$B_g \left(\frac{T_s}{Ta_g} \right)^{5/4} \exp\left(-\frac{Ta_g}{T_s}\right)$$

を求めるとともに、これを図 C1 のようにアレニウス表示し、傾きから活性化エネルギー Ta_g を、切片から頻度因子 B_g を算出している。図中の実験結果より見積られた値は、 $B_g=3 \times 10^7 \text{ (m}^3/\text{mol)}^{3/4} \text{ s}^{-1}$ 、 $Ta_g=32000 \text{ K}$ (または $E_g=266 \text{ kJ/mol}$) である。



図C1 気相火炎の出現を観察することにより得られた総括気相反応のアレニウス線図。データ点は実験結果^{C8}。

- [C1] Makino, A. (2011). Mass Transfer Related to Heterogeneous Combustion of Solid Carbon in the Forward Stagnation Region - Part 1 - Combustion Rate and Flame Structure, *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, Jozef Markoš (Ed.), ISBN: 978-953-307-619-5, InTech, pp. 251-282. Available from:
<http://www.intechopen.com/articles/show/title/mass-transfer-related-to-heterogeneous-combustion-of-solid-carbon-in-the-forward-stagnation-region-1>
- [C2] Makino, A., Kato, I., Senba, M., Fujizaki, H., and Araki, N. (1996). Flame Structure and Combustion Rate of Burning Graphite in the Stagnation Flow. *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 3067-3074.
- [C3] 牧野 敦, 仙波 将, 新富雅仁, 藤崎 一, 荒木信幸. (1997). 燃焼場における CARS 空間分解能の実験的決定—よどみ流れ中の固体炭素燃焼場における CARS 温度測定—. *燃焼の科学と技術*, **5**, 89-101.
- [C4] Makino, A., Namikiri, T., and Araki, N. (1998). Combustion Rate of Graphite in a High Stagnation Flowfield and Its Expression as a Function of the Transfer Number. *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 2949-2956.
- [C5] Makino, A., Namikiri, T., and Kimura, K. (2003). Combustion Rate of Graphite Rods in the Forward Stagnation Field with High-temperature Airflow. *Combust. Flame*, **132**, 743-753.
- [C6] 牧野 敦, 波切稔和, 木村克也. (2006). よどみ流れ中における高密度炭素ならびに炭素/炭素複合材の燃焼. *日本機化学会論文集 (B 編)*, **72**, 3137-3142.
- [C7] Makino, A. (2011). Mass Transfer Related to Heterogeneous Combustion of Solid Carbon in the Forward Stagnation Region - Part 2 - Combustion Rate in Special Environments, *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, Jozef Markoš (Ed.), ISBN: 978-953-307-619-5, InTech, pp. 283-306. Available from:
<http://www.intechopen.com/articles/show/title/mass-transfer-related-to-heterogeneous-combustion-of-solid-carbon-in-the-forward-stagnation-region-2>
- [C8] 伊藤雅樹, 牧野 敦. (1990). ボロンの燃焼に及ぼす酸化剤の速度勾配, 酸素濃度の影響. 第 28 回燃焼シンポジウム前刷集, pp. 518-520.

