

## 酸・水素系の反応を含む流れの数値解析

渡 辺 静 意\*

### Numerical Analysis of Axisymmetric Flow with H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Reactions

by

Shizui WATANABE

*Tokyo Metropolitan College of Aeronautical Engineering*

#### ABSTRACT

A numerical method which analyzes unsteady fluid dynamic equations with species transportation and chemical kinetics is presented in this paper. It is constructed as follows:

Fluid dynamical equations are solved by a Newton-Raphson type iteration method and velocities and fluxes are decided; species diffusion equations and enthalpy diffusion terms are calculated; chemical kinetic equations are solved implicitly and thermodynamic quantities are decided.

For chemical kinetics, 22 elementary reactions and 9 species are considered. This method is applied to analyze Hydrogen jet into heated Oxygen and Argon mixture.

#### 1. はじめに

反応を含む流れの数値解析法の開発は、航空機や飛翔体の推進機などの設計に際して、欠くべからざるものになっている。著者は、昨年度のシンポジウムで、陰解法を主とした差分解析法を紹介した<sup>1)</sup>が、計算速度・精度の向上をはかるために、以下のようないくつかの改良を行なった。

1) 化学反応式の差分化において、反応進行度が非常に小さい素反応や、モル濃度の微少な化学種も、有効に計算できるようにした。

2) 差分法は、対流項に対してドナ・セル差分と中心差分を組み合わせていたが、前者のみにした。

3) プログラムを、スーパー・コンピュータに最適なように組みかえた。

この研究では、軸対称の非定常粘性圧縮性流体力学方程式・Fickの法則を使った拡散方程式・化学反応式を使い、水素噴流の着火の問題を扱っている。化学反応においては、総括反応ではなく、素反応の段階で計算を行えるようにし、22種の酸・水素系の素反応と9種の化学種を用いているが、電算機の主記憶容量の許す限りの拡張が可能である。また、化学種の輸送係数・比熱は、温度の関数として与えられている。なお、数値解析は以下の3段階にわけて行なわれる。

1) 流体力学方程式の陰的解を得る(連続・運動の各方程式によって予測された密度・質量流束が、エンタルピ拡散・化学反応を除いたエネルギー方程式を満たすように、Newton-Raphson型の反復解法を用いて計算を行なう)。

2) 拡散方程式とエンタルピ拡散を陽的に解く。

3) 化学反応式を陰的に解き、熱力学状態量を更

\* 東京都立航空工業高等専門学校

新する。

## 2. 基礎式

非定常軸対称流れを表す基礎式は、以下の通りである。

(連続式)

$$\partial \rho / \partial t + \partial(\rho w) / \partial z + \partial(\rho u r) / r \partial r = 0 \quad (2-1)$$

(運動式)

$$\begin{aligned} \partial(\rho w) / \partial t + \partial(\rho w^2) / \partial z + \partial(\rho u w r) / r \partial r \\ = -\partial p / \partial z + \partial(\sigma_{zz}) / \partial z + \partial(\sigma_{rz}) / r \partial r \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\begin{aligned} \partial(\rho u) / \partial t + \partial(\rho u w) / \partial z + \partial(\rho u^2 r) / r \partial r \\ = -\partial p / \partial r + \partial(\sigma_{rz}) + \partial(\sigma_{rr} r) - \sigma_{\varphi\varphi} / r \end{aligned} \quad (2-3)$$

(エネルギー式)

$$\begin{aligned} \partial(\rho h) / \partial t + \partial(\rho w h) / \partial z + \partial(\rho u h r) / r \partial r \\ = Dp / Dt + \sigma_{zz} \partial w / \partial z + \sigma_{rz} (\partial u / \partial z \\ + \partial w / \partial r) + \sigma_{rr} \partial u / \partial r + \sigma_{\varphi\varphi} u / r - \partial q_z / \partial z \\ - \partial(r q_r) / r \partial r + (p)_c \end{aligned} \quad (2-4)$$

(応力項)

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} = 2\mu \partial w / \partial z - 2\mu (\partial w / \partial z \\ + \partial(ur) / r \partial r) / 3 \end{aligned} \quad (2-5)$$

$$\sigma_{rz} = \mu (\partial u / \partial z + \partial w / \partial r) \quad (2-6)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = 2\mu \partial u / \partial r - 2\mu (\partial w / \partial z \\ + \partial(ur) / r \partial r) / 3 \end{aligned} \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\varphi\varphi} = 2\mu u / r - 2\mu (\partial w / \partial z \\ + \partial(ur) / r \partial r) / 3 \end{aligned} \quad (2-8)$$

(エネルギー移動項)

$$q_z = -\lambda \partial T / \partial z - \sum \rho h_k D \partial Y_k / \partial z \quad (2-9)$$

$$q_r = -\lambda \partial T / \partial r - \sum \rho h_k D \partial Y_k / \partial r \quad (2-10)$$

(種の保存式)

$$\begin{aligned} \partial \rho_k / \partial t + \partial(\rho_k w) / \partial z + \partial(\rho_k u r) / r \partial r \\ = \partial[\rho D \partial Y_k / \partial z] / \partial z + \partial[\rho D r \partial Y_k / \partial r] \\ / r \partial r + (\rho_k)_c \end{aligned} \quad (2-11)$$

なお、式(2-4)の $q$ の第1項は熱伝導、第2項はエンタルピ拡散であり、 $(q)_c$ は化学反応によるエネルギー変化の、式(2-11)の $(\rho_k)_c$ は同じく化学種の密度変化の項である。また、種の保存式の拡散項には、Fickの法則が適用されている。各化学種は理想気体として扱われ、状態式

$$p = \rho R_0 T / M, \quad (2-12)$$

が適用できるものとする。 $R_0$ は一般気体定数、 $M$ は化学種の分子量である。

(化学反応)

化学反応は、一般式

$$\sum \nu'_{kl} [Z_{kl}] \rightleftharpoons \sum \nu''_{kl} [Z_{kl}], \quad (2-13)$$

で表される。ここで、左辺は反応系、右辺は生成系である。添字 $k$ は化学種の、また添字 $l$ は素反応の番号を表す。 $\nu$ は化学量論係数、 $Z$ は化学記号、 $[Z]$ は化学種 $Z$ のモル濃度である。また、 $k_{fl}$ と $k_{bl}$ は各々素反応 $l$ の順/逆方向の反応速度定数であり、添字を除いて、

$$k = AT^n \exp(-E^*/R_0 T), \quad (2-14)$$

と表される。 $A$ は頻度因子、 $n$ は温度指数、 $E^*$ は活性化エネルギーである。

化学反応式(2-13)における反応進行度 $\omega$ は、

$$\omega_l = c_{kl} / (\nu''_{kl} - \nu'_{kl}), \quad (2-15)$$

で表され( $c_{kl}$ は化学種 $k$ のモル濃度である)、質量作用の法則により、

$$\omega_l = k_{fl} \prod_k c_{kl}^{\nu'_{kl}} - k_{bl} \prod_k c_{kl}^{\nu''_{kl}}, \quad (2-16)$$

と、速度定数を使って表される。式(2-15)と(2-16)とから化学種 $k$ のモル濃度 $c_{kl}$ が求められ、式(2-11)の $(\rho_k)_c$ は、

$$(\rho_k)_c = \sum_k c_{kl} M_k, \quad (2-17)$$

また、(2-4)の $(q)_c$ は

$$(q)_c = \sum_k c_{kl} \Delta E_k^0 \quad (2-18)$$

で表される。 $\Delta E_k^0$ は、化学種 $k$ の標準生成熱である。

## 3. 比熱と輸送係数

化学反応にともなう高温状態に対応するために、比熱や輸送係数を温度の関数として取り扱う。化学種 $k$ の定圧比熱 $C_{pk}$ は、絶対温度 $T$ についての多項式、

$$C_{pk} = \sum_{i=1,6} C_{pki} (T/1000)^{i-1}, \quad (3-1)$$

で表される。<sup>2)</sup>化学種 $k$ のエンタルピは、(3-1)を積分して、

$$h_k = \sum_{i=1,6} C_{pk i} \{ [(T/1000)^i - (T_0/1000)^i] / i + h_k^0 \}, \quad (3-2)$$

となる。ただし、 $T_0$ は標準温度で298K、 $h_k^0$ は標準生成エンタルピーである。

輸送係数は<sup>3)</sup>まず純物質についてのChapman-Enskogの式から、粘性係数 $\mu$ は

$$\mu = 2.6695 \times 10^{-6} (MT)^{1/2} f / (\sigma^2 \Omega), \quad (3-3)$$

で表される。ここで $\sigma$ は分子間力定数、 $\Omega$ は衝突積分、 $f$ は無級数因子である。この式で、化学反応の温度範囲で $\sigma$ 、 $\Omega$ 、 $f$ などの値の平均値をとって用いた。つまり、粘性係数は絶対温度の平方根に比例するとした。

熱伝導率は改良Euckenの式より、

$$\lambda = (9r-5)R_0\mu/4(r-1)M, \quad (3-4)$$

で与えられる。

混合気の輸送係数は、純物質の値をもとにして、まず粘性係数はSutherland-Wassiljewaの式より、

$$\mu = \sum_{i \neq j} \frac{\mu_i}{1 + \phi_{ij}(x_j/x_i)} \quad (3-5)$$

と示される。ここで、上式の $\phi_{ij}$ はWilkeの近似式、

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + \mu_i/\mu_j \cdot (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{2\sqrt{2}\sqrt{1 + (M_i/M_j)}} \quad (3-6)$$

から得られる。

熱伝導率は同様にして、

$$\lambda = \sum_{i \neq j} \frac{\lambda_i}{1 + \sum_{i \neq j} A_{ij}(x_j/x_i)} \quad (3-7)$$

として得られる。 $A_{ij}$ はMason-Saxenaの近似式、

$$A_{ij} = 1.065\phi_{ij}, \quad (3-8)$$

から得られる。

拡散係数 $D$ は、Sutherlandの近似式

$$D = 1.34\mu/\rho, \quad (3-9)$$

から得られる。

#### 4. 差分法

差分法を使うにあたっては、スタッガード格子を採用する(第1図)。図にみられるように、格子点 $P(i, j)$ を中心として、近接した格子点 $N, W, S, E$ が存在する。 $P$ 点を中心に、適当なコントロール・ボリュームをとり、その境界上に $n, w, s, e$ 点が配置される。圧力、密度などの状態量は格子上の $P$ 点で、また速度や流束は、 $n, e$ で評価される<sup>4,5)</sup>。

例えば壁面近傍においては、速度や流束は壁面上の格子の境界(コントロール・ボリュームの境界)で評価し、圧力・密度などの状態量は格子上で評価する。

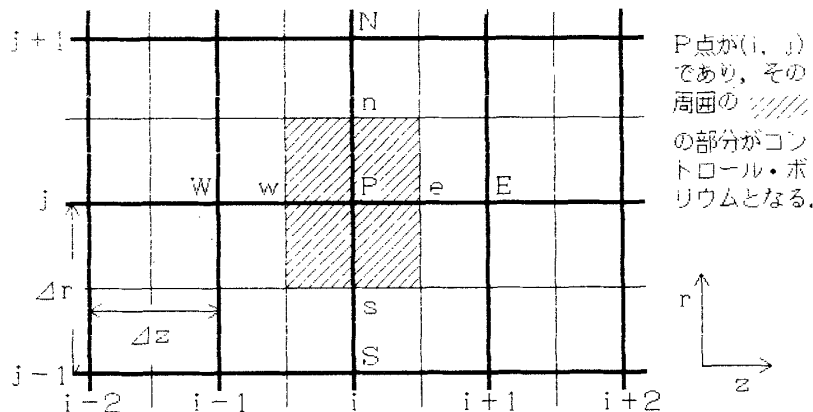
差分法は、対流項に対してドナ・セル差分を、またその他の項については中心差分を用いる。例えば、連続式(2-1)の第2項の対流項については、

$$[\partial(\rho w)/\partial z]_P \leftarrow \{(\rho w)_e - (\rho w)_w\} / \Delta z, \quad (4-1)$$

と差分化し、質量流束 $(\rho w)_e$ については、

$$(\rho w)_e \leftarrow \{\rho_E(w_e - |w_e|) + \rho_P(w_e + |w_e|)\} / 2, \quad (4-2)$$

として、ドナ・セル差分を適用する。



第1図 スタッガード格子

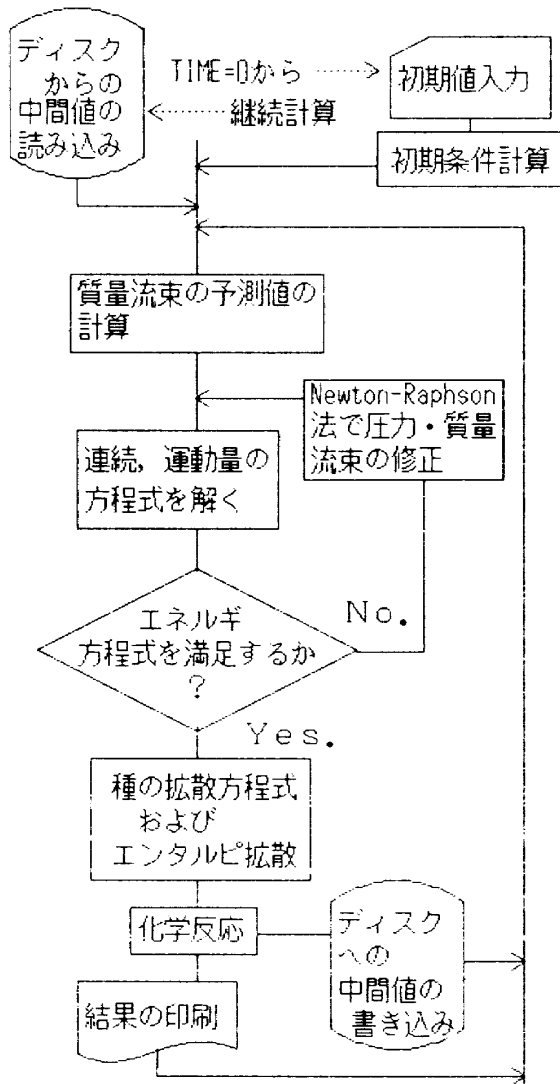
### 5. 数値解析法

解析は以下のように行なわれる(第2図)。

1) まず, 流体力学的方程式の陰的解を得る。連続・運動の各方程式によって予測された密度・質量流束を使って, エンタルピ拡散と化学反応を除いたエネルギー方程式を満足するまで, Newton-Raphson型の解法を用いて反復計算を行なう。この計算で, その時刻における速度・質量流束は確定する。

2) 種の保存式とエンタルピ拡散を陽的に解く。化学種の拡散によって移動するエネルギーは, エンタルピ変化としてエネルギー式に加えられる。

3) 化学反応式を陰的に解き, 熱力学状態量を更新する。また, 化学種のモル分率, エネルギー流束なども確定する。



第2図 計算のフロー・チャート

4) 以上で一つの時間ステップにおける計算は終り, 必要があれば, 1)に戻って計算を続行する。

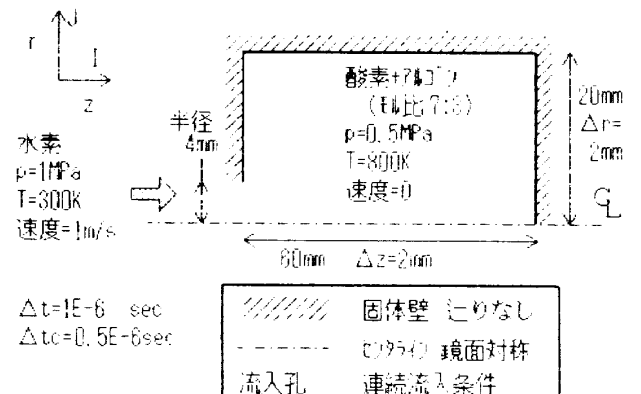
1)の流体力学的方程式の部分の収束には, 不足緩和のNewton-Raphson法を使う。

### 6. 数値解析例

半径20mm, 長さ60mmの円筒容器内に, 初期圧力0.5MPa, 初期温度800Kのモル数比7:3の酸素・アルゴン混合気が存在し, 半径4mmの孔から1MPa, 300Kの水素が初期速度1m/sで噴出する場合の解析を行なった(第3図)。格子は壁面境界内の仮想セルを含めて,  $z(i)$ 方向32,  $r(j)$ 方向12である。よって,  $\Delta z = \Delta r = 2\text{mm}$ である。また, 時間間隔は  $\Delta t = 1\mu\text{s}$ , 化学反応の計算にはその半分の  $0.5\mu\text{s}$ を設定した。なお, 軸対称性を考慮して, 計算領域は対称軸上方の部分のみとした。境界条件は, 流入項で連続流入条件, 対称軸で断熱りなし対称条件, その他の固体壁上では断熱りなし条件

第1表 粘性係数の温度係数

$\mu = C T \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$	
化学種名	Cの値
H <sub>2</sub>	$4.71 \times 10^{-7}$
O <sub>2</sub>	$1.16 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	$1.60 \times 10^{-6}$
OH	$1.10 \times 10^{-6}$
H	$3.95 \times 10^{-7}$
O	$1.15 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1.16 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	$1.16 \times 10^{-6}$
AR	$1.30 \times 10^{-7}$



第3図 計算のモデル図

第2表 反応速度定数の係数

$$k = AT^n \exp(-E^*/T)$$

素反応	順反応 $k_f$			逆反応 $k_b$				
	A	n	$-E^*/T$	A	n	$-E^*/T$		
$O_2+H \rightleftharpoons OH+O$	2.22	11	0	8455	1.74	10	0	3407
$H_2+O \rightleftharpoons OH+H$	1.80	7	1.0	4479	8.30	6	1.0	3498
$H_2O+O \rightleftharpoons 2OH$	6.80	10	0	9260	6.30	9	0	553.6
$H_2O+H \rightleftharpoons H_2+OH$	2.20	10	0	2592	9.50	10	0	10216
$OH+M \rightleftharpoons H+O+M$	1.00	13	0	0	8.00	13	-1.0	52340
$O_2+M \rightleftharpoons 2O+M$	4.70	12	-0.28	0	5.10	9	0	57876
$H_2+M \rightleftharpoons 2H+M$	2.20	11	0	48314	3.00	9	0	0
$H_2+O_2 \rightleftharpoons 2OH$	8.00	11	0	22647	2.76	10	0	13538
$H_2O+M \rightleftharpoons OH+H+M$	2.20	13	0	52843	1.40	17	-2.0	0
$HO_2+M \rightleftharpoons O_2+H+M$	1.65	12	0	-503.3	2.31	9	0	23100
$HO_2+M \rightleftharpoons OH+O+M$	1.00	14	0	0	8.18	15	-1.0	33115
$O+HO_2 \rightleftharpoons O_2+OH$	5.00	10	0	503.3	6.42	10	0	28485
$H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	2.50	11	0	956.2	1.20	10	0	20181
$H+HO_2 \rightleftharpoons H_2+O_2$	2.50	10	0	352.3	5.50	10	0	29089
$OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$	5.00	10	0	503.3	6.33	11	0	37192
$O_2+H_2O_2 \rightleftharpoons 2HO_2$	4.00	10	0	21439	1.00	10	0	503.3
$H_2O_2+M \rightleftharpoons 2OH+M$	1.20	14	0	22899	9.10	8	0	-2552
$H_2+HO_2 \rightleftharpoons H+H_2O_2$	1.70	9	0	1887	7.30	8	0	9411
$OH+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+HO_2$	1.00	10	0	905.9	2.80	10	0	16507
$H+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+O$	5.00	10	0	503.3	5.00	10	0	29089
$H_2+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+OH$	6.00	8	0	9411	2.63	8	0	36890
$H+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+OH$	2.26	12	0	5939	7.08	11	0	41520

【註】

- 1) 記号 Mは、第三体である。
- 2) 頻度因子Aの単位は、2体反応については、 $[m^3/kmol/s]$ 、また3体反応については、 $[m^6/kmol^2/s]$ である。
- 3) 活性化エネルギー（一般気体定数で割ってある）を絶対温度で割った $-E^*/T$ の単位は、 $[1/K]$ である。

とした。

化学種は、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $OH$ 、 $H$ 、 $O$ 、 $HO_2$ 、 $H_2O_2$ 、Arの9種を、また酸・水素系の素反応は22種を考慮<sup>2,7)</sup>した。各化学種の粘性係数(3-3)は

$$\mu = C\sqrt{T}, \quad (6-1)$$

と表され、係数Cを(表1)に示す。素反応の速度定数の係数は(表2)に示す。

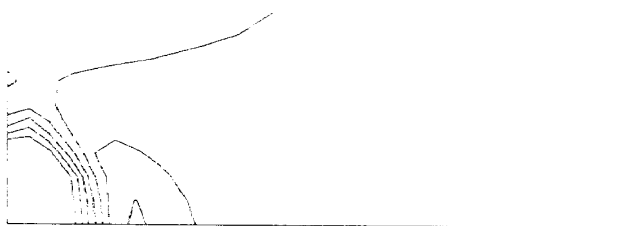
解析結果を(第4図)以降に示す。時刻は、計算開始後、1ms、3msの値である。

(第4-a、4-b図)には温度場が示されている。等高線の間隔は最低400Kから1000Kまでの100K刻みで、左側の流入孔付近では温度は100K程度まで低下しているが、対称軸近傍の三角形領域では1000Kまでに上昇している。右上に延びる線は

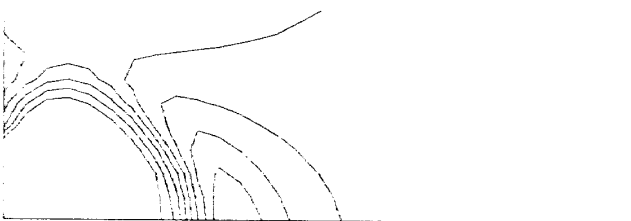
初期温度800Kの境界線であり、左に向かって温度が若干低下するが、壁近傍で回復している様子がわかる。なお、3msでのデータでは、対称軸近傍に1100Kの領域も現れている。

(第5-a、5-b図)では、速度場が示されている。前者では噴入した水素は容器内部に進入し始め、後者では流入孔上部に死水領域が形成されている。(第4-b図)の左側面の三角領域は、死水領域に相当し、ほぼ初期温度を維持しているが、その上方では若干の温度低下がみられる。なお、速度はコントロール・ボリュームで平均化され、格子上的点Pを原点として、ベクトル化されている。

(第6図)以降は各化学種のモル分率で表す。等高線は0.01から $10^{-n}$ (nは整数)刻みで $10^{-8}$ まで



a



b

第4図 温度場 (aは1ms後の, bは3ms後の状態, 以下同様である)

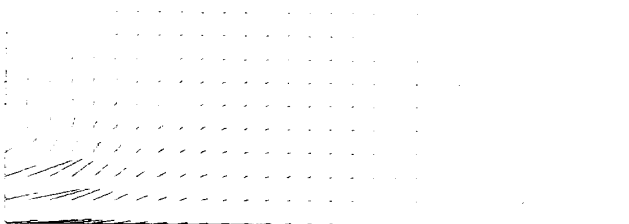


a

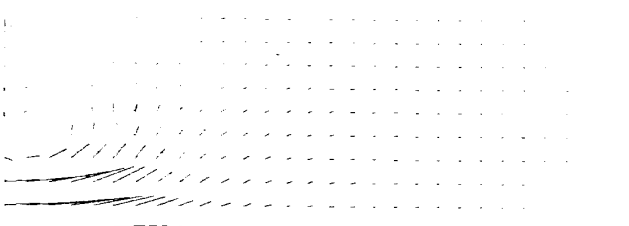


b

第6図 水素のモル濃度分布



a



b

第5図 速度場



a



b

第7図 水のモル濃度分布

を示してある。

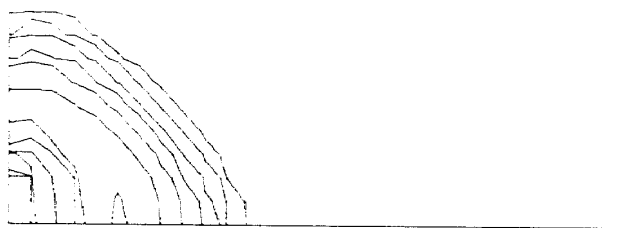
(第6-a, 6-b図)は, 水素の分布を示す。ほぼ流入孔を中心とした同心円状になっているが, (容器)内部にいくに応じてモル分率は低下する。時間を追ってこの領域は拡大するが, 流入孔近傍の低温部はそれに応じて移動しており, 水素の膨張によるものであることがわかる。

(第7-a, 7-b図)は, 水の分布を示す。(第

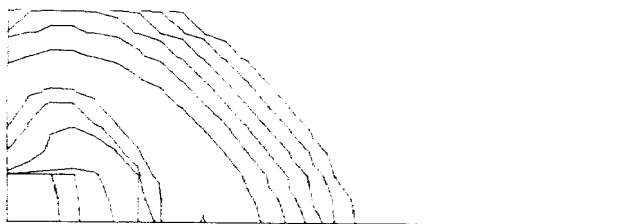
4図)の対称軸近傍の最高温度領域の直後(流入孔側)で, モル濃度が高まっていることがわかる。

(第8-a, 8-b図)は, OHの分布を表す。水とよく似たパターンではあるが, 最高濃度の領域は水よりも狭く, 対称軸近傍に偏っていることがわかる。

(第9-a, 9-b図)はHの分布である。最高濃度は水とほぼ同じ領域であることがわかる。



a

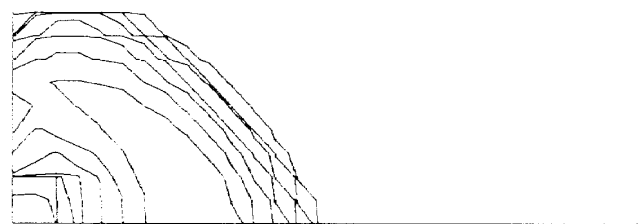


b

第8図 OHのモル濃度分布



a



b

第9図 Hのモル濃度分布

### 7. おわりに

化学反応の基本データである(文献2)は、名大航空学科藤原教授・林講師のご厚意により使わせていただいた。この研究にあたっては、研費奨励研究Aの補助を受け、航空宇宙技術研究所の田丸博士、田村博士のご支援を得た。また、数値計算には、東大大型計算機センタを利用させていただいた。あわせてお礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 渡辺静意：「非定常反応流の数値解析」，航技研特別資料SP-5，1985.
- 2) C.K. Westbrook, et al.: CDATFIL, 1981.
- 3) 蒔田 薫：「粘度と熱伝導度」，培風館，1975.
- 4) R.B. Bird, et al.: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, 1960.
- 5) P.J. Roache: Computational Fluid Dynamics, Hermosa Pub., 1976. (高橋訳，構造計画研究所，1982)
- 6) S.V. Patankar: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Pub., 1980. (水谷訳，森北，1983)
- 7) E. Oran, et al.: Application of Time-Dependent Numerical Methods to the Description of Reactive Shocks, 17th Symposium on Combustion, 1978.

