

報告番号 母第 4702 号

化学反応を伴う液中乱流拡散に関する研究

久保 貴

①

化学反応を伴う液中乱流拡散に関する研究

平成 12 年 1 月
久保 貴

目次

第1章	緒論	1
1.1	本研究の目的	1
1.2	反応性乱流の実験的研究	4
1.2.1	気相における実験的研究	4
1.2.2	液相における実験的研究	7
1.3	反応性乱流の数値的研究	12
1.3.1	統計理論	12
1.3.2	直接数値計算 (DNS)	14
1.3.3	クロージャーモデル	16
1.3.4	Large Eddy Simulation (LES)	19
1.3.5	確率密度関数 (PDF) 法	20
第2章	化学反応を伴う乱流噴流拡散の実験	30
2.1	緒言	30
2.2	保存スカラー理論	33
2.3	化学反応	36
2.4	実験装置および測定方法	36
2.4.1	吸光スペクトル法による多成分濃度測定	36
2.4.2	実験装置	38
2.5	実験結果および考察	39
2.5.1	速度場	39
2.5.2	保存スカラー場	40
2.5.3	反応濃度場	41
2.6	結言	46
第3章	連続競争反応を伴う乱流噴流拡散の実験	63
3.1	緒言	63
3.2	実験方法	66
3.2.1	保存スカラー理論	66

3.2.2	吸光スペクトル法による 3 成分濃度測定	67
3.2.3	実験条件	69
3.3	3 成分変動濃度同時測定の有効性	70
3.3.1	保存スカラー (染料 Y)	70
3.3.2	反応スカラー (物質 R と S)	72
3.4	実験結果および考察	72
3.4.1	瞬時濃度波形	72
3.4.2	平均濃度	73
3.4.3	濃度変動 r.m.s. 値	74
3.4.4	濃度相関	75
3.4.5	濃度確率密度関数	76
3.5	結言	76
第 4 章	PDF 法による液相反応性スカラー混合層の数値計算	102
4.1	緒言	102
4.2	計算方法	104
4.2.1	PDF の輸送方程式	104
4.2.2	速度	105
4.2.3	分子拡散	105
4.2.4	位置および化学反応	106
4.3	計算条件	106
4.4	計算結果	108
4.5	結言	111
第 5 章	結論	119
	謝辞	122
	参考文献	123

第1章

緒論

1.1 本研究の目的

乱流中で物質が混合されながら化学反応する現象は、反応装置や燃焼器といった各種工業装置から、大気や海洋での汚染物質の拡散まで、我々の身のまわりのいたるところに見られ、その現象の解明は工学的に重要であるばかりでなく、気象学、海洋学などの幅広い分野でも、緊急の研究課題として注目されている。

たとえば、流体の流動状態の予測と制御は、反応容器内での高分子生成重合反応をはじめとする各種液体・液体反応の促進 [1] や、均一な形と大きさを持つ微粒子製造のための反応晶析器の性能向上 [2] に大きな効果をもつ。また、燃焼効率の向上と汚染物質の低減化をもたらす環境と調和した高性能燃焼器の設計 [3] や、炭酸ガス分離・脱硫装置に代表される多くの環境制御機器の最適設計にも、乱流混合と化学反応干渉に対する理解は不可欠である [4]。さらに、大気や海洋での汚染物質の生成、拡散過程の研究は環境保護の立場から非常に活発に行われている [5]。最近では、気体化学原料から薄膜を形成する CVD (Chemical Vapor Deposition) でもこのような現象が見られ、より均一な薄膜を製造するためにも乱流場での化学反応機構の解明が重要とされている [6]。

本研究では、上記のように化学反応を伴う乱流拡散現象の解明の社会的要望が強いこと、自然界で起きている化学反応の 90 % 以上が液中反応であると言われていること [7]、さらに近年注目されている生物工学に関連した生物化学反応のほとんど全てが液中で起きていること [8] 等を考慮して、特に液相における化学反応過程に注目し、化学反応を伴う乱流拡散場の特性を実験的および数値的に明らかにすることを目的とした。

ここではまず、このような反応性乱流の研究で問題となる点を明らかにするために、次の不可逆 2 次反応を考える。



ただし、本研究では液中の化学反応を考えるため、物質の濃度は十分希薄で化学反応による発熱は無視できるものとし、反応性拡散物質は流れ場に影響を与えないパッシブスカ

ラーとして振舞うものとする。物質 A および B の瞬時濃度をそれぞれ Γ_A および Γ_B とすると、化学反応速度 w は反応速度定数 k を用いて

$$w = k\Gamma_A\Gamma_B \quad (1.2)$$

で与えられる。後で詳しく述べるように、この反応項を拡散方程式のソース項として、速度場に対する Navier-Stokes 方程式と連立させて解く直接数値計算 (DNS) が可能ならば問題はないが、現在の計算機的能力をもってしても DNS は低 Reynolds 数や低 Schmidt 数の流れ場の計算に限られている。したがって実用上、反応性乱流の問題に対しても、速度場の問題と同様、時間平均や集合平均といった平均量が重要となる。そこで瞬時濃度を平均量 $[\overline{(\cdot)}]$ で表す] とその平均からの変動量 (小文字で表す) に Reynolds 分解する。

$$\Gamma_A = \overline{\Gamma}_A + \gamma_A \quad (1.3a)$$

$$\Gamma_B = \overline{\Gamma}_B + \gamma_B \quad (1.3b)$$

これらを式 (1.2) に代入して平均をとると、反応速度の平均値は

$$\overline{w} = k(\overline{\Gamma}_A + \overline{\gamma_A})(\overline{\Gamma}_B + \overline{\gamma_B}) = k(\overline{\Gamma}_A\overline{\Gamma}_B + \overline{\gamma_A\gamma_B}) \quad (1.4)$$

となる。物質 A と B があらかじめ完全に予混合された状態ならば、 $\Gamma_A = \overline{\Gamma}_A$, $\Gamma_B = \overline{\Gamma}_B$ となるため、濃度相関も $\overline{\gamma_A\gamma_B} = 0$ となり乱れの影響は現れない。しかし、予混合のない状態から乱流混合と化学反応が同時に進行する場合、濃度相関はゼロとはならず、この項が乱れの影響を表すものとして重要となる。

したがって、このような現象を実験的に解明するためには、反応性乱流場の局所において、高空間・高時間分解能で多成分物質の瞬時濃度を同時測定しなければならない。また数値的研究では、化学反応速度項を正しく計算するためのモデル化が必要となる。

反応性乱流の実験的研究

近年、レーザーに代表される光学機器の著しい発展と各種濃度検出器の応答性の改善に伴い、依然として限られた流れの条件ではあるが、次第に反応性乱流場における高分解能の多成分濃度同時測定結果が報告されるようになってきている。

気相に対するこのような実験は、反応物質の瞬間濃度の測定が極めて難しいため Bilger のグループの一連の研究 [9, 10, 11] があるのみのようである。これらはいずれも、格子乱流中の混合層 [9]、点源ブルーム [10]、線源ブルーム [11] 拡散場において反応ガスを吸引し、ケミルミネッセンス法に基づく分析計を用いて NO と O₃ の濃度を近似的に瞬時測定したものである。そのため測定値のばらつきも大きい。

一方、液相においては、Bennani ら [12] が格子乱流場で水酸化ナトリウムとギ酸メチルの間の2次反応を用いて、水酸化ナトリウムの瞬時濃度を測定している。また、Mehta ら [13] による格子乱流中の連続競争反応の実験があるが、この実験は連続競争反応による反応生成物2成分の平均濃度のみを測定したものである。さらに、Komori ら [14] は格子乱流中の予混合のない混合層中で、無反応、適度に速い反応および瞬間反応に対して、レーザー蛍光法、ミースカ法、電気伝導法を組み合わせ、反応物質2成分の瞬時濃度を同時測定している。

以上のように、次第に乱流混合と化学反応干渉のメカニズムが明らかになりつつある。しかし、液相におけるせん断乱流中の反応場で反応物質あるいは生成物質の多成分変動濃度を同時測定した例は、Komori ら [14] の一部の実験を除き依然として非常に少ないのが現状である。反応を伴う乱流濃度場の実用的な数値モデルの開発のためには、各種せん断乱流中での系統的な実験的研究の必要性がますます高まるものと思われる。

そこで本研究の第2章および第3章では、基本的かつ実用上よく見られるせん断流として軸対称乱流噴流を選び、そこでの反応性拡散場の特性を明らかにすることを目的として実験を行った。第2章では単一の2次反応を対象として、反応物質および生成物質の2成分変動濃度を吸光スペクトル法 [15] により同時測定した結果について報告する。さらに第3章では、より複雑な反応として連続競争反応を選び、連続競争反応に関わる全成分の瞬時濃度を同時測定した結果について報告する。

反応性乱流の数値的研究

前述のように、反応性乱流の問題を数値的に解明するのに最も合理的な方法は、瞬時速度と瞬時濃度の保存方程式を連立させて、有限差分法やスペクトル法などによって解く直接数値計算(DNS)法である。しかし、十分な空間・時間分解能で安定した計算を行うには、多大な記憶容量と計算時間を必要とするため適用範囲が限られている。

したがって現在のところ、乱流の速度場の計算と同様に、濃度の保存方程式を時間平均した方程式を解く方法がよく用いられている。この場合、乱流流束および濃度相関を何らかの方法で表現し、方程式系を閉じた形にする必要がある。このうち濃度相関に対してはToorの仮説 [16] などの簡単なモデルが提案されているが、そのようなモデルが十分でないことは実験的にも [14] 数値的にも [17] 確かめられている。

一方で、主に燃焼科学の分野で発展してきた確率密度関数(PDF)法は、濃度の分子拡散項を除いて化学反応項に仮定を含まないため、化学反応を伴う乱流拡散の問題に対して有効である [18]。しかし、PDF法はこれまで主に燃焼工学の分野で発展してきたため、Schmidt数が大きくそれだけ取扱いが難しい液相反応系に対する応用はほとんど行われていないようである。

そこで本研究の第4章では、反応性乱流の数値的研究の第一歩として、PDF法による数値計算を行った。計算対象としたのは、基本的な流れ場である格子乱流によって生成された、予混合のない2物質の2次反応を伴う反応性スカラー混合層の問題である。計算結果をKomoriらの実験[14, 19]と比較することにより、従来系統的検証がなされていない液相に対するPDF法の有効性を示し、各種分子拡散モデルの評価を行った。

なお、以下の1.2および1.3節では本研究に関連する反応性乱流の実験的および数値的研究の概要について説明する。最後の第5章では、第2章から第4章で得られた知見をまとめ結論とする。

1.2 反応性乱流の実験的研究

化学反応を伴う乱流拡散現象を実験的に解明するためには、反応性乱流場の局所において、乱流の最小スケールであるKolmogorovスケールか、それ以下の空間・時間分解能で反応物質や生成物質の多成分瞬時濃度を同時測定する必要がある。ただし、多成分の瞬時濃度測定を行うこと自体が、たとえ分解能がKolmogorovスケールに及ばなくても技術的に困難であったため、少なくとも1980年代前半まではそのような測定データはほとんど報告されていない状況であった。しかしその後、前述したようにレーザーに代表される光学機器の著しい発展と各種濃度検出器の応答性の改善に伴い、依然としてごく限られた流れの条件ではあるが、次第に反応性乱流場における高分解能で多成分濃度の同時測定結果が報告されるようになってきている。

この節では、本研究に関連する実験的研究を、気相と液相に分けて概説する。以下では主に、反応性乱流場において濃度測定を行った研究を紹介するが、必要に応じて無反応場における研究についても取り上げる。

1.2.1 気相における実験的研究

気相における反応性乱流の実験として初めに挙げられるのが、Shea [20]の実験である。Sheaは、一酸化窒素NOを含む大気中にオゾン O_3 を含む流体を円形ノズルから噴出する軸対称乱流噴流における化学反応($O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$)を対象として実験を行った。紫外線吸光度法により O_3 の平均濃度を測定したが、測定は中心軸を通り半径方向に伸びる線状の検査部について行われたため、局所的な平均値ではなく、半径方向に積分した形の平均値であった。平均濃度の半径方向分布については、分布を仮定することにより近似している。この反応は速い反応であるため、 O_3 の分布は混合状態により制限され、初期濃度やReynolds数に依存しないことが明らかにされた。

Komori ら [21] は自動車排気ガスの沿道での大気汚染問題と関連して、Shea と同様、一酸化窒素 NO とオゾン O_3 の間の 2 次反応を用いた実験を行っている。 O_3 を含む低速の周囲流に NO を円形ノズルから噴出する乱流噴流と、 O_3 を含む格子乱流場に NO を軸対称のブルーム状に放出する拡散場の問題を扱った。ただし、彼らの用いた乱流の Kolmogorov スケールは 0.1 mm 程度、積分スケールは 0.005~0.01 m と小さく、彼らの実験では瞬時濃度の測定が不可能であった。そのため、紫外線吸光度法とケミルミネッセンスの分析器を用いて、NO と O_3 の時間平均濃度のみを測定した。そして、式 (1.4) の濃度相関 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ (今の場合 A と B は NO と O_3) の値が平均濃度の積 $\overline{\Gamma_A \Gamma_B}$ に比例すると仮定して、後述する平均濃度に対する方程式 (1.25) に平均濃度の測定値を代入することにより濃度相関 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ と平均濃度積 $\overline{\Gamma_A \Gamma_B}$ の比を求めた。ここで、濃度相関と平均濃度積の比 α は

$$\alpha = \frac{\overline{\gamma_A \gamma_B}}{\overline{\Gamma_A \Gamma_B}} \quad (1.5)$$

で定義される。この α は物質 A と B の分離 (segregation) 状態 (または混合状態) を表すことから segregation factor や intensity of segregation などと呼ばれる。対応する日本語訳は定まっていないが、本研究では小森 [22] に従って混合度と呼ぶことにする。Komori らの実験結果は、噴流の場合には $\alpha = 1.5$ 、ブルームの場合には $\alpha = 20$ となることを示した。しかし、Bilger ら [23] は、予混合のない 2 成分物質の反応場では混合度が $-1 \leq \alpha \leq 0$ となることから、 $\alpha > 0$ を示す Komori らの実験結果は、平均濃度の大きな測定誤差によるものであると批判した。実際、混合度 α は、2 物質が完全に混合した状態では $\overline{\gamma_A \gamma_B} = 0$ となるため $\alpha = 0$ 、分子拡散による混合が全くなく 2 物質が完全に分離した状態では瞬時濃度積が $\Gamma_A \Gamma_B = 0$ となるため $\alpha = -1$ となる。なお、後に Komori ら [24] は、この $\alpha > 0$ となった原因として、周囲流中の O_3 が反応場で NO と反応するまでに、完全に空気で希釈されていなかった可能性があることを、後で述べる確率モデルにより明らかにしている。

この NO と O_3 の反応は、Bilger のグループによる一連の実験でも用いられている。Mudford ら [25, 26] は、直径 2.8 m、長さ 9 m の風洞 (彼らはこれを Turbulent Smog Chamber; TSC と呼んでいる) の端から、対向乱流噴流の形で NO と O_3 を直径 1 m のノズルから噴出した。この流れ場の Kolmogorov スケールは明らかではないが、積分スケールは 0.2 m 程度と大きい。そのため、彼らが独自に開発したケミルミネッセンス法に基づく吸引サンプル測定により、近似的に NO と O_3 の瞬時濃度を測定することが可能となった。濃度測定の検査体積は 2.2 cm^3 、長さに換算すると 1.3 cm とされている。この直接測定された濃度相関 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ を混合度の形に整理すると、非常にばらつきがあるものの $-0.01 \leq \alpha \leq -0.67$ の負の値をとることが確認された。この負の混合度は、乱れが平均の反応速度を抑制することを示しており、乱れの効果が無視できないことが実験的に明

らかとなった。

Bilger ら [9] は同様の測定システムを用いて、格子乱流中の予混合のない混合層において NO と O_3 の濃度を測定した。この実験ではさらに、X 型の熱線プローブを用いて速度 2 成分の同時測定も行われている。この流れ場の Kolmogorov スケールは 1.6~2.0 mm となり、これは濃度測定の分解能約 12 mm の 1/7 程度である。なお濃度測定の時間分解能は約 20 Hz とされている。この実験により得られた混合度は、混合層の中心で $\alpha = -0.6$ や $\alpha = -0.2$ といった値を示し、これは、流れの時間スケールと化学反応の時間スケールの比である Damköhler 数に敏感に依存することがわかった。さらに、反応物質 NO と O_3 の確率密度関数 (PDF) や結合 PDF、濃度・速度の同時測定から計算された乱流拡散係数など貴重なデータを提供している。

Brown ら [10] は同じ格子乱流場において、拡散場を連続点源ブルームに変更して実験を行っている。さらに、Li ら [11] はケミルミネッセンス分析計に改良を加え、空間分解能を 4.5 mm に、時間分解能を 50 Hz に向上させ、同じ格子乱流中の連続線源ブルーム拡散場を対象とした実験を行っている。これらはいずれも格子乱流中における実験であるが、気相におけるこのような系統的な研究は他に見られず、数値モデルに対するデータ提供という意味からも重要である。

ここでは詳しく述べないが、大気科学の分野でも、Donaldson ら [27] により光化学反応における濃度相関項の重要性が指摘されている。彼らは 3 次以上のモーメントを無視することにより濃度相関項を閉じた形にして、化学反応のみのシミュレーションを行った。その結果、大気中における光化学反応では濃度相関が平均濃度積と同じオーダーになり得ることが示された。

また、Vilà-Guerau de Arellano ら [28] はオランダ国内 34 地点において、地表 10 m での NO と O_3 濃度の 1 時間平均を 2 日間にわたって測定している。これらのデータの単純平均および重み付き平均をとることにより空間平均の混合度を求め、濃度相関が無視できないことを示した。さらに飛行機により、高度 500~1000 m における約 200 km にわたって直線的に濃度測定をした結果、NO と O_3 の濃度のコスペクトルが波長 1~5 km で最小値を示すことがわかった。これらの結果は、数 km~1000 km の領域を対象とするメソスケールの数値計算において、光化学反応が計算格子以下の分解能の影響を受ける（サブグリッド効果）ため、それをモデル化する必要があることを示唆している。

気相における化学反応としては燃焼反応も非常に重要であるが、本研究では液中における化学反応を対象としたため、ここでは参考文献 [29, 30] を挙げるにとどめる。また、最近のレーザーを用いた計測技術については、吉川 [31, 32] の解説を参照されたい。

次に、本研究と関連する、軸対称乱流噴流における無反応物質の濃度測定を行った研究例を挙げる。ただし、温度を測定した例は非常に多いためここでは省略する。

Becker ら [33] は、光散乱法により空気中の油煙粒子の濃度測定を行っている。油煙粒

子は出口直径 0.635 cm のノズルから、噴流 Reynolds 数 $Re = 54000$ で噴出された。濃度測定の間分解能は約 $1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^3$ 程度と推定され、平均濃度、濃度変動強度およびスペクトルが調べられている。

さらに、Birch ら [34] はレーザー・ラマン散乱法により、メタンガスの濃度拡散場の測定を行った。噴出ノズルの直径は 12.65 mm, Reynolds 数は $Re = 16000$ である。検査体積は明らかではないが、平均濃度、濃度変動強度、スペクトル、自己相関関数、さらに確率密度関数まで詳細に調べられている。

また最近では、Panchapakesan ら [35] が熱線・熱膜干渉プローブを用いて、速度 2 成分とヘリウムガスの濃度を同時測定している。これにより乱流物質フラックスを直接測定することが可能になり、濃度変動の収支など詳細な解析を行っている。

以上の実験と多少目的が異なるが、Buch ら [36] は YAG レーザーをシート状に広げ、Rayleigh 散乱法によりプロパンガスの 2 次元濃度測定を行っている。検査体積は $23 \mu\text{m} \times 23 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m}$ で、これは Kolmogorov スケール以下の分解能であるとされている。彼らの実験の目的は主に、微小なスケールでの濃度場の構造を明らかにすることとスカラー散逸率を求めることにあるため、全体的な濃度場の特性についての詳細はわからないが、濃度場が Kolmogorov スケール程度でシート状の構造をもつことが明らかにされた。

1.2.2 液相における実験的研究

液相における反応性乱流の実験的研究は、反応工学と関連して化学工学の分野に数多く見られる。図 1.1 に示すように、化学反応装置はその形状から (a) 槽型と (b) 管型に大別される。一方、操作法からは (i) 回分式、(ii) 連続式（流通式）および (iii) 半回分式に分類される [8]。回分操作とは、原料を仕込んで反応させ、適当な時間が経過した後に生成物を取り出す操作方法である。連続操作とは、原料を連続的に反応器に供給し、生成物を連続的に取り出す方法である。また半回分操作とは回分および連続操作の中間的性質を持つ操作方法である。回分式では、原料を仕込んだり生成物を取り出すために人手を必要とする。したがって、大量生産が要求される化学工業では、装置を大きくすれば生産規模も大きくできる連続操作が有利である。そのため、連続式の反応装置についてはさかんに研究が行われてきた。しかし近年、製品が多様化し、多品種少量生産を効率よく行うことが要求され、再び回分式の反応器も注目されている。

槽型反応器では一般に、攪拌翼によって容器内の反応物質が十分に混合されていて、その濃度は容器内の各点で均一と見なされる。一方、管型の反応器においては、反応物質は一定の断面積の容器内を完全に満たしてピストンで押し出されるように流れ、流れに垂直な方向の濃度は均一であるが、流れ方向には流体は混合されないため濃度分布が生じる。

このような流れは押し出し流れ (piston flow あるいは栓流, plug flow) と呼ばれる。しかし、このような押し出し流れは理想的な流れであり、実際の管型反応器では乱流によって混合が行われるため、混合は完全ではなく“むら”が生じる。このような管型反応器の例を図1.2に示す[37]。以下では、乱流混合が化学反応による生成に大きく影響する管型反応器を対象とした研究について概説する。

まず Toor [38] は、このような乱流混合の影響と瞬間反応の関係を調べた。瞬間反応の場合、反応速度が大きいいため反応物質は共存することができず、化学反応による生成は物質の混合状態により制限される。Toor は無反応の場合の濃度確率密度関数 (PDF) が Gauss 分布になると仮定して、瞬間反応の場合の平均濃度と、無反応の場合の濃度変動 r.m.s. 値の関係を導いた。式(1.1)の2次反応において、反応管に注入する物質 A と B の初期濃度が等しい場合、物質 A の平均濃度の減衰は次式となることが示された。

$$\frac{\bar{F}_A}{\bar{F}_{A0}} = \frac{\gamma^0}{\gamma_0^0} \quad (1.6)$$

ここで、 \bar{F}_{A0} は反応管に注入する物質 A の初期濃度、 γ^0 は化学反応がない場合の濃度変動 r.m.s. 値、 γ_0^0 は拡散場が反応管の断面方向に一様になったときの γ^0 の値である。Toor は初期濃度が異なる場合の関係も導いているがここでは省略する。したがって、無反応の場合の濃度変動 r.m.s. 値を求めることができれば、上式から瞬間反応の場合の平均濃度を予測することができる。しかし、 γ_0^0 の定義にあいまいさが含まれている点に注意すべきである。

Keeler ら [39] は電気伝導法を用いて、無反応の場合の濃度変動 r.m.s. 値および瞬間反応の平均濃度を測定し、上で説明した Toor の理論 [38] の検証を行った。直径 5 および 10 cm の円管反応容器に、37 および 156 個の皮下注射針から主流と同じ速度で物質を噴出し、さらに皮下注射針の下流に乱流生成格子を置き、格子 Reynolds 数を 400~2400 として実験を行った。無反応の実験では、電解物質である硝酸ナトリウム (NaNO_3) および硫酸亜鉛 (ZnSO_4) を噴出し、瞬間反応の実験では水酸化アンモニウム (NH_4OH) を含む主流に酢酸 (CH_3COOH) を噴出した。濃度測定に用いた電気伝導プローブの直径は 0.01 および 0.6 mm である。初期濃度比を 1, 2 および 10 として実験を行い、式(1.6)が成り立つことを実験的に確かめている。ただし γ_0^0 として、反応容器の入口で計算される値の 10% というやや恣意的な値を用いている。

さらに、Vassilatos ら [40] は、直径 31.75 mm の円管の入口に、内径 1.3 mm のノズルを 100 個取り付け、そこから交互に反応物質を噴出し、可能な限り断面方向に一様な場を作った。化学反応は表 1.1 に示すように主に瞬間的な 2 次の化学反応が用いられた。化学反応による 0.2 °C 程度の温度上昇を熱電対で測定することにより、反応物質の平均濃度を測定した。ただし、化学反応による温度上昇は小さく、流体の物性や化学反応への影響は無視された。反応物質を供給するノズルの Reynolds 数を 3700、反応管の Reynolds 数

表 1.1 Vassilatos ら [40] の実験で用いられた化学反応

瞬間反応 (Very Rapid Reaction)	HCl + NaOH (塩酸+水酸化ナトリウム)
	HCl + LiOH (塩酸+水酸化リチウム)
	HOCCOOH + 2LiOH (シュウ酸+水酸化リチウム)
	HCOOH + LiOH (ギ酸+水酸化リチウム)
速い反応 (Rapid Reaction)	CO ₂ + 2 NaOH (二酸化炭素+水酸化ナトリウム)
	CO ₂ + nNH ₃ , n = 1, 2 (二酸化炭素+アンモニア)
遅い反応 (Slow Reaction)	HCOOCH ₃ + NaOH (ギ酸メチル+水酸化ナトリウム)

を 15000 と固定し、初期濃度を変化させることにより、初期濃度比と平均濃度の関係が調べられている。

以上の実験は、瞬間反応を対象とした実験である。瞬間反応の場合は、化学反応による生成が物質の混合状態に制限されるため、理論的な取り扱いも比較的容易である。しかし、反応速度が適度に速く、乱流混合または分子拡散の時間スケールと化学反応の時間スケールが同程度となる場合、乱流混合または分子拡散が進行しながら化学反応も進行するため、それらの相互関係が重要となる。

このような適度に速い化学反応を対象とした実験に、Bennani ら [12] の研究がある。流れ場として格子乱流を選び、反応物質の注入管 (272 個) を兼ねた乱流格子を用いて、近似的に一樣な拡散場を得ている。なお格子 Reynolds 数は 24500 である。この実験では、速度場も拡散場も断面方向には一樣で空間的な勾配がないため、分子拡散が重要となる。そのため Bennani らは、分子拡散の時間スケール $\tau_D = \lambda^2/D$ と化学反応の時間スケール $\tau_R = 1/(k_r C)$ の比である Damköhler 数を次式で定義した。

$$Da_\lambda = \frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{k_r C \lambda^2}{D} \quad (1.7)$$

ここで、 λ は Taylor のマイクロスケール、 D は分子拡散係数、 k_r は反応速度定数、 C は反応物質の代表濃度である。この Damköhler 数が 1 のオーダーとなる場合、分子拡散が進行しながら化学反応が進行し、それらが相互に影響する。Bennani らの実験では、化学反応として水酸化ナトリウム (NaOH) とギ酸メチル (HCOOCH₃) の間の 2 次反応が用いられ、電気伝導法により水酸化ナトリウムの瞬時濃度が測定されている。このとき Damköhler 数は $Da_\lambda \simeq 40$ であった。彼らは無反応の場合の実験も行っているが、化学反応がある場合との詳細な比較は行われていない。また、1 成分の濃度測定のため式 (1.5) の混合度を直接測定することはできないが、一樣流の仮定を用いて $\alpha \simeq -0.7$ を得ている。

次に 2 成分の濃度測定を行った実験的研究について説明する。まず、Li ら [41] は Bourne

ら [42] の連続競争反応：



を用いて、生成物質 R および S の平均濃度を測定している。内径 6.6 mm の円管に、内径 4 mm の円管から反応物質を噴出する単一の噴流と、内径 6.6 mm の円管に、外径 0.84 mm の円管 14 本から反応物質 A と B を交互に噴出する複数の噴流の実験を行っている。反応物質 A と B は無色のため濃度測定は困難であるが、生成物質 R と S は染料のため吸光スペクトル法により濃度を測定することができる。しかし、Li らの実験では反応管における詳細な濃度分布は調べられておらず、最終的な物質 R と S の生成量と Reynolds 数の影響が調べられているのみである。

さらに、この連続競争反応は Mehta ら [13] の実験でも用いられている。直径 5.08 cm の円管の反応器に 37 個の皮下注射針から反応物質が注入された。注入口の 7 mm 上流に格子間隔 4.24 mm の乱流格子を設置し、反応器の直径と平均速度による Reynolds 数 3400 で実験を行った。濃度測定には直径 1 mm の光ファイバプローブが用いられ、初期濃度比の違いによる平均濃度の下流方向変化が調べられた。しかし、濃度変動については調べられていない。

次に、Komori らの実験 [14, 19] について述べる。Komori らは格子乱流中の予混合のない混合層中で、遅い反応（無反応）、適度に速い反応および瞬間反応の各種反応速度をもつ 2 次反応を対象として、レーザー蛍光法 (LIF)、ミー散乱法、電気伝導法を組み合わせることにより、2 成分の瞬時濃度同時測定を行っている。これらの反応を表 1.2 にまとめる。ここで、表中の Damköhler 数 Da には流れ場の時間スケールとして格子間隔と平均速度が用いられており、第 4 章で定義される。Komori らの実験は一部の実験を除き、10 cm × 10 cm の正方形断面をもつ流路において、格子間隔 2 cm の乱流格子の上流から予混合のない状態で反応物質 A と B を等しい速度 25 cm/sec で流している。したがって格子 Reynolds 数は 5000 である。

無反応の実験では、Ar レーザーによる Rhodamine B（物質 A）の誘起光と Latex 粒子（物質 B）のミー散乱光を測定することにより、物質の瞬時濃度 2 成分を同時測定した [43]。濃度変動のパワースペクトルから求められた空間分解能は約 50 μm で、これはこの流れ場の Kolmogorov スケールである 200 μm よりも小さい。

適度に速い反応の実験 [14] では、直径 10 μm の電気伝導プローブにより水酸化ナトリウム（物質 A）の濃度を測定し、さらにギ酸メチル（物質 B）の溶液に Rhodamine B を混ぜ、レーザー蛍光法により Rhodamine B の濃度を同時測定した。これにより保存則を用いると、物質 B の瞬時濃度を求めることができる。電気伝導プローブの空間分解能は約 43 μm とされている。

表 1.2 Komori らの実験 [14, 19] で用いられた各種物質

	A	B	P
$Da = 0$ (無反応)	Rhodamine B	Latex	
$Da = 0.752$ (適度に速い反応)	NaOH (水酸化ナトリウム)	HCOOCH ₃ (ギ酸メチル)	HCOONa + CH ₃ OH
$Da \rightarrow \infty$ (瞬間反応)	CH ₃ COOH (酢酸)	NH ₄ OH (水酸化アンモニウム)	CH ₃ COONH ₄ + H ₂ O

瞬間反応の実験では、酢酸（物質 A）と水酸化アンモニウム（物質 B）両方の溶液に蛍光物質である Uranin を混ぜ、蛍光強度が pH に依存することを用いて物質 A の濃度を測定した。さらに、電気伝導法により、生成物 P の濃度を同時測定した [44]。反応物質 B の濃度は保存則から導かれる。レーザー蛍光法による空間分解能は約 19 μm 、電気伝導プローブの空間分解能は 43 μm とされている。

これらの測定から、混合層の中心線上における混合度は、無反応の場合 $-0.7 < \alpha < -0.5$ 、適度に速い反応の場合 $-0.8 < \alpha < -0.7$ 、瞬間反応の場合 $\alpha = -1.0$ を得ている。さらに、中心線上では化学反応による反応物質の消費のため、瞬間反応の場合の濃度変動 r.m.s. 値が無反応の場合に比べて大きくなることなどを明らかにした。また、無反応と瞬間反応の実験では、混合層の上下の速度を変え、速度場に平均せん断を与えた場合についても調べられており、せん断がある場合には混合が促進されるため、混合度がせん断がない場合に比べて大きくなることが確かめられている。

さらに、Komori ら [19] は無反応と瞬間反応の実験 [43, 44] に、He-Ne レーザーを組み合わせ、速度と濃度（単成分）の同時測定を行っている。この実験では、速度・濃度ともにプローブなどを用いない非接触で測定されていることが注目に値する。乱流物質フラックスの測定から得られた乱流拡散係数は、Bilger ら [9] の気相における実験結果と異なり、混合層の断面方向にはほぼ一定となった。さらに、瞬間反応の場合の乱流拡散係数は無反応の場合に比べて 10 % 程度大きくなることが確かめられた。これは、化学反応がある場合の乱流拡散係数を、化学反応がない場合の乱流拡散係数でそのまま置き換えるモデルでは誤差を生じることを示している。

また最近、長田ら [45, 46] は不安定成層とせん断が化学反応に与える影響を調べている。その結果、せん断が存在する場合には大スケールの乱れの増加により乱流混合が促進されるため化学反応も促進されるが、不安定成層が存在する場合には浮力により大スケールから小スケールまですべてのスケールで混合が促進されるため、化学反応も大きく促進されることを見出した。

以上、液中における化学反応を伴う乱流拡散場において、単成分および多成分の濃度測定を行った研究例をまとめた。次に本研究の目的とは異なるため詳しくは説明しないが、液中の化学反応を用いたその他の実験例を挙げる。

Breidenthal [47] は化学反応により混合層の界面を抽出し、混合層の遷移過程に関する実験を行っている。さらに同様の実験は Koochesfahani ら [48] でも扱われている。Koochesfahani らは、液相では気相に比べ Schmidt 数が大きいこと、化学反応による生成が抑制されることなどを明らかにした。また、Sherikar ら [49] も化学反応により混合層の可視化を行っている。

また、本研究と同様の液中における噴流を対象とした濃度測定に関する研究に Papanicolaou ら [50] の実験がある。LIF により速度・濃度の同時測定を行っているが、データのばらつきも大きいこと、本研究では部分的にデータの比較を行うことにする。

Buch ら [51] は濃度拡散場の微細構造の解明と濃度散逸率を求めることを目的として、噴流中において LIF を用いた 2 次元濃度測定を行っている。検査体積は $55\ \mu\text{m} \times 55\ \mu\text{m} \times 170\ \mu\text{m}$ であり、これは濃度場の最小スケールである Batchelor スケール [52] に匹敵するとされている。液相では Schmidt 数が大きいこと、気相の場合 [36] に比べ、よりはっきりとしたシート状の構造が確認されている。

以上のように、ここでは気相と液相における反応性乱流の実験的研究の概要をまとめた。混相流については触れなかったが、混相流一般については文献 [53]、気体と液体の混合については文献 [54]、液中における固体の分散については文献 [55] を参照されたい。

1.3 反応性乱流の数値的研究

この節では、化学反応を伴う乱流拡散を理論的および数値的に扱った研究について概説する。まず、反応性乱流の統計理論を扱った研究例を挙げ、その後各種計算法による研究の現状について述べる。最後に本研究で用いた確率密度関数 (PDF) 法について、その歴史を見ながら詳しく説明する。

1.3.1 統計理論

反応性乱流の統計理論的な研究は Corrsin [56] により初めて行われた。彼は速度と濃度が一様等方的な場において、1 成分の 1 次および 2 次反応の問題を対象とした。ただし、濃度は十分希薄で反応による発熱は無視できるため、反応速度定数および分子拡散係数は一定と見なせると仮定とした。1 次反応の場合、反応項は

$$w = -CT \quad (1.10)$$

で与えられる。ここで、 Γ は物質の濃度、 C は反応速度定数である。この場合、拡散方程式は線形となるため、平均濃度に対する濃度変動の影響は現れない。濃度変動強度については、濃度の散逸スケールを速度の散逸スケールで表す簡単な仮定により解かれ、化学反応の影響が調べられた。一方、2 次反応の場合、反応項は

$$w = -C\Gamma^2 \quad (1.11)$$

となり、反応項の非線形性のため簡単に解くことはできず、速度の場合と同様にモーメントの打ち切りの問題が生じる。そのため、濃度変動強度が十分小さいという仮定の下で、遅い反応速度の場合と、速い反応の場合について解析が行われている。

その後、Corrsin [57] は、同様の 1 成分の 1 次反応の場合（速度場と濃度場に一樣等方性および定常性を仮定）の濃度変動スペクトル密度（以下簡単のため濃度スペクトル）を導出し、化学反応が濃度スペクトルに与える影響を調べた。濃度スペクトルは、動粘性係数 ν と分子拡散係数 D の比である Schmidt 数 $Sc = \nu/D$ の大きさにより異なる分布を示す。図 1.3 (a) に $Sc \gg 1$ の場合の濃度スペクトルを、(b) に $Sc \ll 1$ の場合の濃度スペクトルを示す。

(i) 慣性・対流領域 (inertial-convective range)

この領域は波数 k が次のような領域として定義される。

$$k \ll \left(\frac{\epsilon}{\nu^3}\right)^{1/4} = k_K, \text{ if } Sc \gg 1 \quad (1.12)$$

$$k \ll \left(\frac{\epsilon}{D^3}\right)^{1/4} = k_C, \text{ if } Sc \ll 1 \quad (1.13)$$

ここで、 ϵ は単位質量あたりの乱れエネルギーの散逸率、 k_K は Kolmogorov 波数、 k_C は Corrsin 波数と呼ばれる。この領域で濃度スペクトル $G(k)$ は

$$G(k) \approx k^{-3/5} \exp(3C\epsilon^{-1/3}k^{-2/3}) \quad (1.14)$$

で与えられる。したがって、 $k > C^{3/2}\epsilon^{-1/2}$ より大きい波数では近似的に、無反応の場合と同様 $G(k) \approx k^{-3/5}$ が成り立つ。

(ii) $Sc \gg 1$ の場合の粘性・対流領域 (viscous-convective range)

この領域は、濃度変動の最小スケールである Batchelor スケール [52]

$$k_B = \left(\frac{\epsilon}{\nu D^2}\right)^{1/4} = k_K Sc^{1/2} \quad (1.15)$$

を用いて、

$$k_K \ll k \ll k_B \quad (1.16)$$

で定義される。この領域で濃度スペクトルは、

$$G(k) \approx k^{-(1+4C\nu^{1/2}c^{-1/2})} \exp\{-2(k/k_B)^2\} \quad (1.17)$$

となり、化学反応によりスペクトルの勾配が大きくなる。

(iii) $Sc \ll 1$ の場合の慣性・拡散領域 (inertial-diffusive range)

この領域は、

$$k_C \ll k \ll k_K \quad (1.18)$$

で定義される。この領域で濃度スペクトルは、

$$G(k) \approx \frac{1}{k^{5/3}[Dk^2 + C]^2} \quad (1.19)$$

となる。 k_K に近い領域では化学反応の影響があまり現れず、無反応の場合の $k^{-17/3}$ [58] と同じ傾きを示す。

さらに、Corrsin [59] は、Onsager のカスケードモデルを $Sc \ll 1$ の慣性・拡散領域にも適用し、無反応の場合に対して Batchelor ら [58] が得た勾配 $k^{-17/3}$ とは異なる結果を得ている。

また、Pao [60] は 2 成分の 1 次反応で逆反応も考慮し、さらに分子拡散係数が物質によって異なる場合の濃度スペクトルを考えた。分子拡散係数が等しく、逆反応を考えない場合には Corrsin [57] と同じ結果を得ている。分子拡散係数が異なる場合の濃度スペクトルは、解析的には解けないため、数値計算により濃度スペクトルを求めている。

その後、1 次の連続反応、競争反応などについても濃度スペクトルに関する研究が行われているが、これは本研究の範疇からはずれるため、詳しくは Hill [37] を参照されたい。

このような統計理論は、ほとんどが 1 次反応に対するもので、2 次反応については、反応項が非線形となるため、濃度変動強度が小さいなどの仮定を用いなければならない。また、1 次反応の場合の理論も実験との比較は全くされていない。

1.3.2 直接数値計算 (DNS)

反応性乱流の問題を数値的に解明するのに最も合理的な方法は、 i 方向の瞬時速度 U_i に対する Navier-Stokes 方程式：

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad (1.20)$$

と、成分 α の反応物質の濃度 Γ_α に対する拡散方程式：

$$\frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial t} + U_j \frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial x_j} = D_\alpha \frac{\partial^2 \Gamma_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} + w_\alpha \quad (1.21)$$

を連立させて、有限差分法やスペクトル法などによって解く直接数値計算法 (DNS) である。ここで、 P は圧力、 ρ は密度、 ν は動粘性係数、 D_a は成分 a の分子拡散係数、 w_a は成分 a の化学反応項を表す。

しかし DNS で、十分な空間・時間分解能を保ちながら安定した計算を行うには、多大な記憶容量と計算時間を必要とするため、現在の計算機的能力をもってしても、低 Reynolds 数や流れ場が比較的単純な幾何形状をもつ場合の計算に制限されている。さらに、Schmidt 数 $Sc = \nu/D$ が大きい場合、濃度変動の最小スケールである Batchelor スケール λ_B が、乱流の最小スケールである Kolmogorov スケール λ_K よりも小さくなるため、濃度場に対しては $\lambda_B = \lambda_K/Sc^{1/2}$ 程度まで計算格子を分割しなければならない [61]。

たとえば、Riley ら [62] は、2 次の化学反応を伴う 3 次元時間発展混合層に対して DNS を行っている。しかし、その流れの Reynolds 数は 100 にも達しておらず、十分に発達した乱流場での化学反応の影響を明らかにするまでにはいたっていない。

Givi ら [63] は、気相に対応する $Sc = 1$ に対して、定常な一様乱流中における予混合のない無反応物質の混合の問題を扱っている。そして、保存スカラー理論 [9, 64] から瞬間反応 (反応速度無限大) の場合の反応物質の濃度を計算し、無反応の場合と比較している。そして、後で述べる Toor の仮説 [16] の仮説が成り立たないことを示している。さらに McMurtry ら [65] は Givi らの計算を拡張し、各種反応速度の 2 次反応がある場合について計算を行い、次節で詳述する各種クロージャーモデルとの比較をしている。これらについては、Givi のレビュー [66] も参照されたい。

Leonard ら [17] も $Sc = 0.7$ に対して、減衰する一様乱流中における予混合のない反応物質の 2 次反応の数値計算を行っている。この計算でも、Toor の仮説が成り立たないことが示されている。さらに各種クロージャーモデルとの比較が行われているが、どのモデルも満足のいく結果は得られていない。Chakrabarti ら [67] は Leonard らの計算を連続競争反応の場合に発展させ、乱流 Reynolds 数、反応速度および初期濃度比の影響を調べた。さらに、Chakrabarti ら [68] はこの計算結果を各種クロージャーモデルとも比較しているが、単純な 2 次反応の場合と同様に十分な精度をもつモデルは現在のところないとされている。

以上の研究は、全て気相に対応する $Sc \approx 1$ の場合である。液相に対しては前述したように Sc が大きくなるため、記憶容量と計算量の制約からほとんど計算は行われていないようである。

このような状況の中で、小森ら [69, 70] は、彼らの行った液相における格子乱流の実験 ($Sc = 600$) に対して計算を行った。この場合、速度場の計算格子を Kolmogorov スケール λ_K 程度、濃度場については Batchelor スケール $\lambda_B = \lambda_K/Sc^{1/2}$ 程度まで小さくする必要がある。 $Sc = 600$ の場合、濃度場の計算格子は速度場のそれに比べて 1/25 程度まで小さくする必要があるが、これは実際の計算ではほとんど不可能であるため、小森らの

計算では濃度場については速度場の 1/4 の分解能で計算が行われている。そのため、実験値と比較するとどうしても混合度を過剰に評価することがわかっている。

このように DNS は未だに適用範囲が限られているが、モデルを全く必要としない数値計算法であり、次に述べる各種モデルを構築するための情報を提供するという目的からも重要である。また、今後の計算機の進歩に伴い適用範囲が広がることが期待される。

1.3.3 クロージャーモデル

前節でも説明したように、反応性乱流に対する DNS は適用範囲が限られているため、実用上、反応性乱流の問題に対しても平均量（時間平均、空間平均または集合平均）に対するモデルが重要となる。速度、圧力および濃度を次のように平均部分と変動部分に Reynolds 分解する。

$$U_i = \bar{U}_i + u_i, \quad P = \bar{P} + p, \quad \Gamma_\alpha = \bar{\Gamma}_\alpha + \gamma_\alpha \quad (1.22)$$

これらを式 (1.20) および (1.21) に代入し平均をとると、次の平均値に対する方程式が得られる。

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{U}_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial \bar{\Gamma}_\alpha}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{\Gamma}_\alpha}{\partial x_j} = D_\alpha \frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_\alpha}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j \gamma_\alpha} + \bar{w}_\alpha \quad (1.24)$$

したがって、Reynolds 応力 $\overline{u_i u_j}$ 、乱流フラックス $\overline{u_j \gamma_\alpha}$ および反応項の平均 \bar{w}_α について、何らかのモデルを用いて方程式系を閉じたものにする必要がある。このうち速度に対するモデルについては、 $k-\epsilon$ モデルや応力方程式モデルなど様々なモデルが存在し、多くの研究がなされているのでここでは省略する（たとえば文献 [71, 72] を参照）。

化学反応として式 (1.1) の 2 次反応を考えると、反応項の平均は式 (1.4) で与えられる。式 (1.4) を式 (1.24) に代入し物質 A について方程式を書き直すと、

$$\frac{\partial \bar{\Gamma}_A}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{\Gamma}_A}{\partial x_j} = D_A \frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_A}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j \gamma_A} - k(\bar{\Gamma}_A \bar{\Gamma}_B + \overline{\gamma_A \gamma_B}) \quad (1.25)$$

となる。乱流フラックスについては、通常、勾配型の近似により次のようにモデル化される。

$$-\overline{u_j \gamma_A} = D_t \frac{\partial \bar{\Gamma}_A}{\partial x_j} \quad (1.26)$$

ここで D_t は乱流拡散係数で、運動量の渦粘性係数 ν_t と乱流 Schmidt 数 Sc_t を用いて、

$$D_t = \frac{\nu_t}{Sc_t} \quad (1.27)$$

と表される。 ν_t については速度場に対するモデルから導かれ、乱流 Schmidt 数については、本研究の軸対称乱流噴流のような自由乱流の場合 $Sc_t = 0.5 \sim 0.7$ が用いられる [73]。また反応性乱流の場合、無反応の場合と同じ乱流 Schmidt 数が用いられることが多いようである。ただし、Komori らの実験 [19] では、化学反応がある場合とない場合とでは乱流拡散係数の大きさが約 10% 異なると指摘されているため注意が必要である。またここでは詳しく述べないが、温度場の計算では、乱流拡散係数 D_t を速度場に対する $k-\epsilon$ モデルと同様に、温度乱れとその散逸によりモデル化する 2 方程式モデルも用いられる [73]。

したがって、残りの濃度相関項 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ が反応性乱流の問題において乱れの影響を表す項として重要となる。この濃度相関 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ のモデルとして化学工学の分野では Toor の仮説 [16] が有名である。ここでは Toor の仮説を簡単に説明する。無反応の場合、濃度相関の減衰は保存則から濃度変動強度の減衰と等しくなる。

$$\frac{\overline{\gamma_A \gamma_B}}{(\overline{\gamma_A \gamma_B})_0} = \frac{\overline{\gamma_A^2}}{(\overline{\gamma_A^2})_0} = \frac{\overline{\gamma_B^2}}{(\overline{\gamma_B^2})_0} = \sigma^2 \quad (1.28)$$

ここで、下付の添え字 0 は反応器の入口における値を表し、濃度変動強度の減衰を σ^2 とおいた。Toor は初期濃度が等しい瞬間反応を考え、平均濃度の減衰率を表す式 (1.6) を用いることにより、瞬間反応の場合の濃度相関の減衰が無反応の場合のそれと等しくなることを導いた。

$$\frac{(\overline{\gamma_A \gamma_B})^\infty}{[(\overline{\gamma_A \gamma_B})^\infty]_0} = \sigma^2 \quad (1.29)$$

ここで、上付きの ∞ は反応速度定数が無限大の瞬間反応であることを表す。このことから Toor は、化学反応がある場合でも濃度相関は反応速度に依存せず、無反応の場合の濃度相関に等しくなると仮定した。これが Toor の仮説である。

しかし、この Toor の仮説は反応容器の入口から一様性を仮定したモデルであり、さらに無反応の場合の濃度 PDF が Gauss 分布になると仮定している。したがって、Vassilatos ら [40] や Mao ら [74] が用いたような、多数のノズルから反応物質を噴出し物質を強力に混合させる反応器のような場合には、Toor の仮説が近似的に成り立つかもしれないが、混合の途中で化学反応が進行する場合や、濃度場が非一様な場合にはこのような仮説が妥当でないことが予想される。実際、Leonard ら [17] は一様乱流の DNS により Toor の仮説が成り立たないことを示している。さらに、Komori ら [14] による格子乱流中の混合層の実験でも、濃度場が非一様な場合には Toor の仮説が成り立たないことが確認されている。

他のクロージャーモデルとしては、Patterson [75] や Dutta ら [76] の 3E モデルなどがある。これは反応物質を A と B とすると、物質 A のみが含まれる流体塊、物質 B のみが含まれる流体塊、および物質 A と B が共存する流体塊の 3 つの流体塊 (Environment) を

考え、それぞれに対してモデル化を行うものである。しかし、これらのモデルを DNS [17] と比較しても、よい一致は得られていないようである。またクロージャーモデルでは、様々な反応速度をもつ化学反応に対して普遍的なモデルを提案するのは非常に困難であると思われる。

一方、燃焼工学の分野では、渦崩壊 (eddy-break-up) モデルがよく用いられるようである [77]。このモデルは渦消散 (eddy-dissipation) モデルとも呼ばれる。このモデルでは、燃料のガス塊と酸化剤のガス塊が崩壊して、分子スケールまで混合したときに燃焼反応が起こると考える。その反応速度は、乱れの渦が微小な渦に崩壊し、消散する速度に比例するとして、その渦の中にある燃焼塊が燃焼反応すると仮定する。燃焼反応では反応速度が大きいためにこのようなモデルが用いられるが、反応速度が大きい反応に適用することはできない。

また、大気科学の分野では、Donaldson ら [27] が大気中における光化学反応の濃度相関が平均濃度積と同じオーダーになり無視できないことを示している。これは 3 次以上のモーメントを無視することにより、濃度相関項を閉じた形にして、化学反応のみのシミュレーションを行ったものであり、実験との比較はなされていない。ただし、大気科学では観測結果が限られているため、たとえばアジアを対象とした酸性物質の長距離輸送モデルに関する市川の解説 [78] にもあるように、乱流フラックスや反応速度について高次のモデル化をするよりも、計算の入力となる観測データを整備した方が精度の向上につながるのが現状のようである。

このように決定的なモーメントクロージャーモデルが存在しない状況の中で、最近、条件付モーメントクロージャー (Conditional Moment Closure, CMC) モデルが注目されている。これまで見てきたモーメントクロージャーが通常の平均値についてのモデルであるのに対して、CMC モデルは保存スカラーに関する条件付のモーメント (平均値や分散など) に対するモデルであり、Bilger [79] および Klimenko [80] により独立に提案された。ここで、本研究のように反応による発熱を考えない場合、保存スカラーは化学反応の影響を受けないスカラー量となる。しかし、燃焼工学のような一般的な場合には、保存スカラーはその保存方程式に生成項が含まれないだけで、化学反応の影響を受けることを注意されたい。

Bilger [79] および Klimenko [80] はまず、反応物質の保存スカラーに関する条件付平均濃度に対する方程式を導出した。ここでは、条件付平均濃度を簡単のため次のように表す。

$$Q_{\alpha}(\eta; \mathbf{x}, t) = \langle \Gamma_{\alpha}(\mathbf{x}, t) | \xi(\mathbf{x}, t) = \eta \rangle = \langle \Gamma_{\alpha} | \eta \rangle \quad (1.30)$$

ここで、 η は保存スカラー ξ に対応するサンプル空間である。成分 α と保存スカラーの

分子拡散係数が等しいと仮定すると、 Q_α に対する方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial Q_\alpha}{\partial t} + \langle U_j | \eta \rangle \frac{\partial Q_\alpha}{\partial x_j} = \langle w_\alpha | \eta \rangle + D \left\langle \frac{\partial \xi}{\partial x_j} \frac{\partial \xi}{\partial x_j} \middle| \eta \right\rangle \frac{\partial^2 Q_\alpha}{\partial \eta^2} + e_Q + e_y \quad (1.31)$$

ここで、 e_Q は条件付平均濃度の分子拡散による影響を表す項、 e_y は条件付平均からの変動による影響を表す項である。十分大きな Reynolds 数に対しては、 $e_Q \approx 0$ とすることができ、 e_y についても DNS による結果との比較により $e_y \approx 0$ とされる [81]。CMC モデルでは、保存スカラーの PDF に乱流混合の影響が含まれるため、化学反応の効果のみを考えることができる。また、通常の前平均値は保存スカラーの PDF $P_\xi(\eta; \mathbf{x}, t)$ を用いて、次式から計算することができる。

$$\bar{Q}_\alpha(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} Q_\alpha(\eta; \mathbf{x}, t) P_\xi(\eta; \mathbf{x}, t) d\eta \quad (1.32)$$

この条件付平均濃度に対するモデルは、Bilger [79] により格子乱流中のスカラー混合層の問題 [9] や、Smith ら [82] により H_2 の噴流拡散燃焼の問題に適用され、その有効性が確認されている。また液相に対しては、著者ら [83] が乱流噴流中の比較的ゆっくりとした化学反応の問題に適用した例がある。さらに、Li ら [84] の条件付分散に対するモデルや、Swaminathan ら [85] の共分散に対するモデルなど、現在も発展中であり、本研究のような液相反応に対する今後の応用が期待される。

1.3.4 Large Eddy Simulation (LES)

DNS の数値計算上の困難を緩和するために、空間平均として適切な空間フィルターを用いる Large Eddy Simulation (LES) は、高 Reynolds 数や Schmidt 数の大きい流れ場に対しても適用することができるため、非常に有効な計算方法と考えられる。LES では計算格子より小さいスケールの運動の影響については LES 乱流モデルによってモデル化し、計算格子より大きいスケールの運動のみを計算することによって、DNS よりも粗い計算格子で数値計算を行う。

これまでの平均と区別するために、関数 $f = f(\mathbf{x}, t)$ の空間平均をフィルター関数 $G(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ との畳み込み積分：

$$\langle f(\mathbf{x}, t) \rangle_L = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{x}', t) G(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) d\mathbf{x}' \quad (1.33)$$

によって表す。フィルター関数としては、ガウシアン・フィルター、スペクトル・カットオフ・フィルターおよびトップハット・フィルターがよく用いられる [86]。このフィルター操作を式 (1.21) の拡散方程式に施すと次式が得られる。

$$\frac{\partial \langle \Gamma_\alpha \rangle}{\partial t} + \langle U_j \rangle_L \frac{\partial \langle \Gamma_\alpha \rangle_L}{\partial x_j} = D_\alpha \frac{\partial \langle \Gamma_\alpha \rangle_L}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{\partial q_j^\alpha}{\partial x_j} + \langle w_\alpha \rangle_L \quad (1.34)$$

ここで, $q_j^a = \langle U_j \Gamma_a \rangle_L - \langle U_j \rangle_L \langle \Gamma_a \rangle_L$ は計算格子より小さいスケール (subgrid scale, SGS) の乱流フラックスを表す。この SGS 乱流フラックスについては, Smagorinsky モデルや Dynamic Subgrid-Scale モデルなどの多くのモデルが提案されている (たとえば文献 [86] を参照)。したがってここでは, 化学反応項のモデルについて説明する。式 (1.1) のような 2 次反応の場合 $\langle w_A \rangle_L$ は,

$$\langle w_A \rangle_L = -k (\langle \Gamma_A \rangle_L \langle \Gamma_B \rangle_L + \langle \gamma_A \gamma_B \rangle_L) \quad (1.35)$$

となる。したがって, モーメントクロージャーと同様, SGS の濃度相関 $\langle \gamma_A \gamma_B \rangle_L$ に対するモデルが重要となる。しかしながら反応項のモデルは非常に限られているのが現状である。

Cook ら [87] は燃焼の問題に対して, 反応速度が無限大の平衡状態を考え, 保存スカラーの PDF を β 関数で近似するモデルを提案している。しかし, このようなモデルで任意の反応速度の化学反応を扱うことはできない。

また最近, 道岡ら [88] は, Damköhler 数が 1 のオーダーの気相反応の DNS を用いて, $\langle w_a \rangle_L$ のモデルを提案している。ただし, このモデルは Damköhler 数が 1 のオーダーの時のモデルであることに注意する必要がある。

これらの研究とは別に, Gao ら [89] はフィルター化した PDF (Filtered Density Function, FDF) の重要性を指摘し, Colucci ら [90] は, この FDF の方程式を Monte Carlo 法によって解いている。後述するように, PDF の方程式では化学反応項が閉じた形で表されるため, 化学反応にはモデルを必要としない。同様に FDF の方程式にも化学反応項が閉じた形で含まれるため, 反応項を正確に計算することができる。ただし, サブグリッドスケールでの分子拡散に対するモデルが必要であったり, Monte Carlo 法であるため計算量が増えるという弱点もある。さらに最近では, 前述した CMC モデルと LES を組み合わせたモデルも提案されている [91]。

LES は DNS を行うことが困難な流れ場や非定常問題に対して非常に有効な計算方法であり, 計算方法の主流となると考えられる。そのためにも, 化学反応項のモデル化は今後の重要な課題である。

1.3.5 確率密度関数 (PDF) 法

これまで見てきたように, 平均値に対する方程式には, より高次のモーメントが含まれてしまうため, これらを閉じた形にするモデルが必要となる。そのようなモデルが $k-\epsilon$ モデルであったり, LES におけるサブグリッドスケールに対するモデルであった。

このような問題を避けるために, 平均や分散に対する方程式に対してモデル化を行うのではなく, 確率密度関数 (PDF) の方程式にモデル化を行うのが PDF 法である。PDF 法

により PDF を求めることができれば、それから平均や高次のモーメントを求めることができる。

まず、Lundgren [92] は非圧縮性流体の速度 PDF $f_U = f_U(\mathbf{V}; \mathbf{x}, t)$ に対する次の輸送方程式を導出した。

$$\frac{\partial f_U}{\partial t} + V_j \frac{\partial f_U}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_j} \frac{\partial f_U}{\partial V_j} = \frac{\partial}{\partial V_j} \left[\left\langle -\nu \frac{\partial^2 U_j}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} \right| \mathbf{V} \right] f_U \quad (1.36)$$

ここで、 \mathbf{V} は速度ベクトル \mathbf{U} に対応するサンプル空間、 $\langle P \rangle$ は平均圧力、 p は変動圧力を表す。また、 $\langle Q | \mathbf{V} \rangle$ は $\mathbf{U}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{V}$ の下での Q の条件付平均を表す。上式の左辺はそれぞれ、非定常項、物理空間での f_U の輸送、平均圧力勾配による \mathbf{V} 空間での f_U の輸送を表し、右辺はそれぞれ、粘性応力と変動圧力による \mathbf{V} 空間での f_U の輸送を表す。対流項を含む左辺はモデル化の必要がないが、条件付平均を含む右辺についてモデル化する必要がある。速度のモデルについては後述することにする。

物質の濃度や温度といったスカラーに対する PDF の輸送方程式については、Dopazo ら [93] や Pope [94] によって導かれている。本研究では反応性乱流を対象とするため物質の濃度 PDF を $f_r = f_r(\mathbf{x}, t)$ とし、簡単のため 1 成分のみを考えると、濃度 PDF の輸送方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial f_r}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} [\langle U_j | \psi \rangle f_r] + \frac{\partial}{\partial \psi} [w f_r] = - \frac{\partial}{\partial \psi} \left[\left\langle D \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x_i \partial x_i} \right| \psi \right] f_r \quad (1.37)$$

ここで、 ψ は濃度 Γ に対応するサンプル空間、 w は化学反応項、 D は分子拡散係数を表す。左辺の化学反応項は条件付平均を含んでいないため、モデル化する必要がないことに注目すべきである。このような PDF の輸送方程式を考えることにより、化学反応を正確に扱うことが可能となる。しかし、実用上問題となる多成分物質の化学反応を考える場合、全ての物質の濃度結合 PDF を扱わなければならない。たとえば、 σ 個の成分を含む場合、濃度結合 PDF は $f_r = f_r(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_\sigma; \mathbf{x}, t)$ となり、物理空間 \mathbf{x} 、時間 t に加えて σ 個の濃度に対応するサンプル空間を引数にもつ関数となる。このような多次元の関数を有限差分法で解くのに必要な計算量は、 σ の増加とともに指数的に増加するため、たとえ σ がそれほど大きくなくても実際に解くことは不可能である。

そこで Pope [95] は Monte Carlo 法を反応性乱流に対する PDF 輸送方程式の解法に適用した。この方法では、計算格子上に濃度情報をもった多数の粒子（確率粒子と呼ばれる）を配置し、粒子の相互作用により対流項および分子拡散項を確率的にモデル化する。平均速度については、 $k-\epsilon$ モデルなどと組み合わせて計算すればよい。Monte Carlo 法はこのような多次元の問題を解くのに有効な方法であるが、一方で誤差を小さくするためには多くの試行を繰り返さなければならないという欠点もある。Pope によると Monte Carlo 法による計算量は成分の数 σ に比例する。このため実用問題に PDF 法を適用することが可能である。

この Monte Carlo 法を用いて Givi ら [96] は軸対称噴流と 2 次元噴流中における NO と O₃ の化学反応の数値計算を行った。流れ場については *k-ε* モデルによって計算し、Monte Carlo 法による PDF の計算結果と、濃度相関を無視した平均濃度方程式を差分法で解いた結果を比較した。その結果、濃度相関を無視した平均濃度方程式では化学反応項を大きく見積もることが示され、PDF 法の有効性が確認された。しかし、この計算では実験との比較は行われていない。その後、Monte Carlo 法を用いた PDF の数値計算は、Nguyen ら [97] により乱流噴流拡散火炎の問題に適用され、少なくとも PDF から計算される平均値についてはその有効性が確かめられている。

さらに、Pope [98] は速度 \mathbf{U} と各成分の濃度の組をベクトルと考えた濃度ベクトル $\mathbf{\Gamma}$ に対する結合 PDF $f = f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ に対する次の輸送方程式を導いた。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + V_j \frac{\partial f}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial V_j} + \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} (w_\alpha f) \\ = \frac{\partial}{\partial V_j} \left[\left\langle -\nu \frac{\partial^2 U_j}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} \right| \mathbf{V}, \psi \right] f - \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\left\langle D_\alpha \frac{\partial^2 \Gamma_\alpha}{\partial x_i \partial x_i} \right| \mathbf{V}, \psi \right] f \end{aligned} \quad (1.38)$$

ここで、 \mathbf{V} および ψ はそれぞれ、速度ベクトル \mathbf{U} に対応するサンプル空間および濃度ベクトル $\mathbf{\Gamma}$ に対応するサンプル空間である。また、 $\langle Q | \mathbf{V}, \psi \rangle$ は $\mathbf{U}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{V}$, $\mathbf{\Gamma}(\mathbf{x}, t) = \psi$ の下での Q の条件付平均を表す。上式の左辺はそれぞれ、非定常項、物理空間での f の輸送、平均圧力勾配による \mathbf{V} 空間での f の輸送、化学反応による ψ 空間での f の輸送を表し、右辺はそれぞれ、粘性応力と変動圧力による \mathbf{V} 空間での f の輸送、分子拡散による ψ 空間での f の輸送を表している。条件付平均を含む右辺の 2 項についてモデル化する必要がある。

速度・濃度の結合 PDF を考える場合、速度に対してもモデル化を行い、速度と濃度について同時に解かなくてはならないため、濃度 PDF に対する Monte Carlo 法をそのまま適用することはできない。そこで Pope [18] は Lagrange 的な PDF 法を提案した。Lagrange 的な PDF 法では、計算領域の速度・濃度結合 PDF $f = f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ を $N(t)$ 個の確率粒子の集合で近似する。確率粒子の状態（位置、速度および濃度）を次のように表す。

$$\mathbf{U}^{(n)}(t), \mathbf{\Gamma}^{(n)}(t), \mathbf{x}^{(n)}(t) \quad [n = 1, 2, \dots, N(t)] \quad (1.39)$$

このような $N(t)$ 個の確率粒子から作られる離散 PDF $f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ を次のように定義する。

$$f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{V} - \mathbf{U}^{(n)}) \delta(\psi - \mathbf{\Gamma}^{(n)}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(n)}) \quad (1.40)$$

すると、離散 PDF f_N と真の PDF f の関係は次式で表される。

$$f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) = \langle f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) \rangle \quad (1.41)$$

すなわち、離散 PDF の期待値が真の PDF である。

Lagrange 的な PDF 法は、この確率粒子の速度と濃度の分子拡散に対してモデリングを行い、それらを適当な初期条件と境界条件の下で積分することによって、PDF の数値解を計算する一種の Monte Carlo 法である。化学反応項に加えて対流項についても正確に扱えることが Lagrange 的な PDF 法の利点である。この Lagrange 的な PDF 法は始め、Pope により軸対称噴流 [99] や 2 次元噴流 [100] の計算に用いられた。その後、速度および濃度に対する様々なモデルが提案され、現在でも盛んに研究が行われている。

以下では、速度と濃度に関する主なモデルについて説明する。

1. 速度に対するモデル

Lagrange 的な PDF 法における確率粒子の速度に対するモデルとして最も重要なのは次の一般化 Langevin モデルである。

$$dU_i^{(n)} = -\frac{dt}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_i} + G_{ij}(U_j^{(n)} - \langle U_j \rangle)dt + (C_0 \epsilon)^{1/2} dW_i \quad (1.42)$$

ここで、 $dU_i^{(n)}$ は速度増分で $dU_i^{(n)} = U_i^{(n)}(t+dt) - U_i^{(n)}(t)$ 、 dt は時間増分、 C_0 は Kolmogorov 定数、 ϵ は単位質量当たりの乱れエネルギー k の散逸率、 dW_i は平均値が 0 で共分散が $\langle dW_i dW_j \rangle = dt \delta_{ij}$ の等方的な Wiener 過程の増分を表す。2 階のテンソル G_{ij} に対してモデル化が行われる。この Langevin モデルは Pope [101] により提案され、Anand ら [102] により格子乱流中の熱線後流の熱拡散問題に適用された。格子乱流では近似的に等方性の仮定が成り立つため、 G_{ij} は比較的単純な形になり、Langevin モデルは次式で表される。

$$dU_i^{(n)} = -\left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4}C_0\right) \delta_{ij}(U_j^{(n)} - \langle U_j \rangle) \frac{dt}{\tau} + (C_0 \epsilon)^{1/2} dW_i \quad (1.43)$$

ここで、 τ は乱れの時間スケールで $\tau = k/\epsilon$ で定義される。また、このモデルは単純化 Langevin モデルとも呼ばれる。Anand ら [102] は、この計算により Kolmogorov 定数 $C_0 = 2.1$ を得ている。式 (1.43) の単純化 Langevin モデルは、有名な Taylor [103] の一粒子拡散の問題と密接に関係している。ここでは省略するが、これらの対応関係については Pope [104, 105] を参照されたい。

さらに Haworth ら [106] は一様せん断が存在する非等方性乱流に対して G_{ij} のモデルを開発し、自己保存性が成り立つ各種自由せん断流（混合層、2 次元後流、2 次元噴流および軸対称噴流）の問題に適用した [107]。このような自己保存流れに対する PDF 法のアルゴリズムは Haworth ら [108] によって開発された。また、一般化 Langevin モデルは、Haworth らとは異なる方法で円管内の乱流拡散の問題にも適用されている。酒井ら [109, 110] は発達した円管内乱流の実験データから G_{ij} を構成し、長時間拡散の縦方向拡散係数が実験と一致するように C_0 を求め $C_0 = 1.9$ を得た。さらに、このモデルを

円管乱流中の壁面点源ブルーム物質拡散場に応用している [111]。なお、一般化 Langevin モデルと Reynolds 応力モデルの関係が Pope [112] により示され、これまで発展してきた Reynolds 応力モデルに対応する一般化 Langevin モデルを導くことが可能になっている。

一般化 Langevin モデルでは、乱れエネルギー k については確率粒子の計算から求めることができるが、乱れエネルギーの散逸率 ϵ または乱れの時間スケール τ のいずれかを何らかの形で与えなければならない。Pope ら [113] は、乱れの周波数（または渦度） $\omega = \epsilon/k$ に対しても Langevin モデルを提案し、同時に速度に対する一般化 Langevin モデルにも改良を加えた。この改良された Langevin モデルは Pope [114] によって非一様な流れ場にも拡張され、最近では Dreeben ら [115] により壁近くの流れ場にまで応用されている。

なお、式 (1.42) の一般化 Langevin モデルのような確率モデルは、最近 Ito 型の確率微分方程式 [116] と呼ばれることも多くなっていることを注意しておく。ここでは PDF 法において重要な Langevin モデルのみを説明したが、このような確率モデルは他にも数多く提案されている。これらについては文献 [104] を参照されたい。

2. 濃度の分子拡散に対するモデル

(a) 決定論的モデル

濃度の分子拡散に対するモデルの中で最も単純なのが決定論的モデルで、Dopazo [117] により提案された。決定論的モデルでは確率粒子の濃度は、次式に従って変化する。

$$\frac{d\Gamma^{(n)}}{dt} = -\frac{1}{2\tau_r} (\Gamma^{(n)} - \langle \Gamma \rangle) \quad (1.44)$$

ここで、成分を表す添え字 α は簡単のため以下では省略する。また、 τ_r は濃度の時間スケールで、通常、乱れの時間スケール τ を用いて $\tau_r = \tau/C_\phi$ とモデル化される。ここで、 C_ϕ は経験定数であり、気相に対しては $C_\phi = 2.0$ とされているが、液相では Schmidt 数が大きいため C_ϕ の値も異なることが予想される。

この決定論的モデルは LMSE (Linear Mean Square Estimation) モデルとも呼ばれている。このモデルでは、一様等方的な濃度場の場合、2 次のモーメントすなわち濃度変動強度までは正しく計算することができるが、初期の PDF の形状が保存されるため、3 次以上のモーメントおよび PDF の形状の変化を計算することはできない。

(b) 確率粒子相互作用モデル

確率粒子相互作用モデル (particle-interaction model) は、C/D モデル (Coalescence / Dispersal model) や 確率混合モデル (stochastic mixing model) などとも呼ばれ、2 つの確率粒子のペア間の相互作用により分子拡散のモデル化を行う。この相互作用にはいくつかのモデルが存在し、以下ではそれぞれのモデルについて説明する。

(i) **Curl のモデル** Curl のモデル [118] を確率粒子の濃度変化に対応させたのは Pope [18] であり, ここでは Pope に従って説明をする. Curl のモデルでは n 番目の確率粒子が分子拡散により他の確率粒子と混合する確率 $P^{(n)}$ が,

$$P^{(n)} = \frac{2dt}{\tau_F} \quad (1.45)$$

で与えられる. この確率で混合が起るとき, 確率粒子の濃度をペアとなる確率粒子 (ここでは m 番目とする) との平均値で置き換える. すなわち,

$$\Gamma^{(n)}(t+dt) = \Gamma^{(m)}(t+dt) = \frac{1}{2}(\Gamma^{(n)} + \Gamma^{(m)}) \quad (1.46)$$

ここで, 右辺は時刻 t における状態を表すものとする. 混合するペアの確率粒子には, 混合が局所的に起こるということから, 物理空間で最も近い確率粒子を選ぶことにする. しかし, Curl のモデルでは PDF が離散的になることから次の修正モデルが提案されている.

(ii) **修正 Curl モデル** 修正 Curl モデルは Dopazo [119] および Janicka ら [120] により提案され, 確率粒子への対応は Pope [121] により行われた. 修正 Curl モデルは, 確率粒子のペア間で混合が起こる点で Curl のモデルと同じであるが, 混合確率と混合割合を次のように修正したものである

$$P^{(n)} = \frac{3dt}{\tau_F} \quad (1.47)$$

$$\Gamma^{(n)}(t+dt) = (1 - \xi_{\text{uni}})\Gamma^{(n)} + \frac{1}{2}\xi_{\text{uni}}(\Gamma^{(n)} + \Gamma^{(m)}) \quad (1.48a)$$

$$\Gamma^{(m)}(t+dt) = (1 - \xi_{\text{uni}})\Gamma^{(m)} + \frac{1}{2}\xi_{\text{uni}}(\Gamma^{(n)} + \Gamma^{(m)}) \quad (1.48b)$$

ここで, ξ_{uni} は $0 < \xi_{\text{uni}} < 1$ の一様乱数である. $\xi_{\text{uni}} = 0$ のとき混合は起こらず, $\xi_{\text{uni}} = 1$ のときに Curl のモデルとなる. 混合割合に一様乱数を用いるため PDF の形状は連続的になるが, 尖り度などの偶数次の高次モーメントが時間とともに発散してしまうことが知られている [18].

(c) Langevin モデル

濃度に対しても次の Langevin モデルが Pope [18] により提案されている.

$$d\Gamma^{(n)} = G(\Gamma^{(n)} - \langle \Gamma \rangle) \frac{dt}{\tau_F} + \left(\frac{B\langle \gamma^2 \rangle}{\tau_F} \right)^{1/2} dW \quad (1.49)$$

ここで, $d\Gamma^{(n)} = \Gamma^{(n)}(t+dt) - \Gamma^{(n)}(t)$ は濃度増分, G および B ($B > 0$) は定数, dW は Wiener 過程の増分を表す. 右辺第 1 項は平均値に向かう決定論的变化を表し, 第 2 項は平均が 0 で分散が $B\langle \gamma^2 \rangle/\tau_F$ のランダム変化を表している. また G と B との間には, 次の関係が成り立つ.

$$G = -\frac{1}{2}(B+1) \quad (1.50)$$

ただし、濃度は有界（規格化した場合 Γ は $[0, 1]$ の間に入る）であるが、ランダム項によりこの有界性が満たされないことがあるため、Langevin モデルをそのまま分子拡散のモデルとして用いることはできない。

そこで、Valiño ら [122] は Langevin モデルが有界性を満たすように、ランダム項に 2 項分布乱数を用いた次の 2 項 Langevin モデル (binomial Langevin model) を提案した。

$$d\Gamma^{(n)} = G(\Gamma^{(n)} - \langle \Gamma \rangle) \frac{dt}{\tau_\Gamma} + \left(\frac{B\langle \gamma^2 \rangle dt}{\tau_\Gamma} \right)^{1/2} \xi_{\text{bin}} \quad (1.51)$$

ここで、

$$G = -\frac{1}{2} \left[1 + K \left(1 - \frac{\langle \gamma^2 \rangle}{\gamma_*^2} \right) \right] \quad (1.52)$$

$$B = K \left[1 - \frac{(\gamma^{(n)})^2}{\gamma_*^2} \right] \quad (1.53)$$

ここで、 K は定数、 γ_* は $\gamma^{(n)}$ が正のときは変動分がとりうる最大値 γ_{max} 、負のときは最小値 γ_{min} である。また、 ξ_{bin} は正規化された 2 項分布乱数で、濃度の上限と下限を満たすように生成される。Valiño らは $K = 2.1$ とし、Eswaran ら [123] の一様等方性乱流中の DNS の結果と比較して PDF の形状までよく一致した結果を得ている。ただし、せん断流への応用例はなく、さらに実験との比較も今のところ行われておらず、今後のモデル評価が期待される。

(d) 写像完結モデル

写像完結モデル (mapping closure model) の分子拡散への適用は Chen ら [124] により行われた。写像完結モデルは、濃度の PDF を直接計算するのではなく、ある参照場へ濃度を写像する関数の発展を求めようとするものである。複雑なモデルのためここでは詳しく述べないが、研究例のみを挙げておく。多成分系への応用は Pope [125] や Gao ら [126] により行われている。さらに、Valiño ら [127] により確率粒子に対するモデル化および反応スカラーへと応用されている。しかし O'Brien ら [128] は写像完結モデルを DNS と比較すると、漸近特性に問題があるとしている。

以上、本研究に関連する PDF 法の研究例をまとめたが、PDF 法は主に燃焼工学の分野で発展してきたため、液相への応用例は非常に少ないのが現状である。数少ない研究例として、Tsai ら [129] や Pipino ら [130] が挙げられる。Tsai らは、 $k-\epsilon$ モデルと PDF 法を組み合わせ、Li ら [41] の連続競争反応の実験に対する計算を行った。しかし、Li らの実験は前述したように、連続競争反応の最終的な生成物の測定しか行われていないため、反応容器内の詳細な濃度分布の比較をすることはできなかった。Pipino らは内径 10 mm の円管に内径 0.7 mm のノズルから反応物質を噴出する実験と PDF 法による計算を比較している。化学反応は単一の 2 次反応である。その結果、液相では Schmidt 数が大き

いために濃度の時間スケールに対するモデルが重要となることが示された。時間スケールのモデルについても比較が行われ、Fox [131, 132] のスペクトル緩和モデル (spectral relaxation model) が有効であることが示されている。

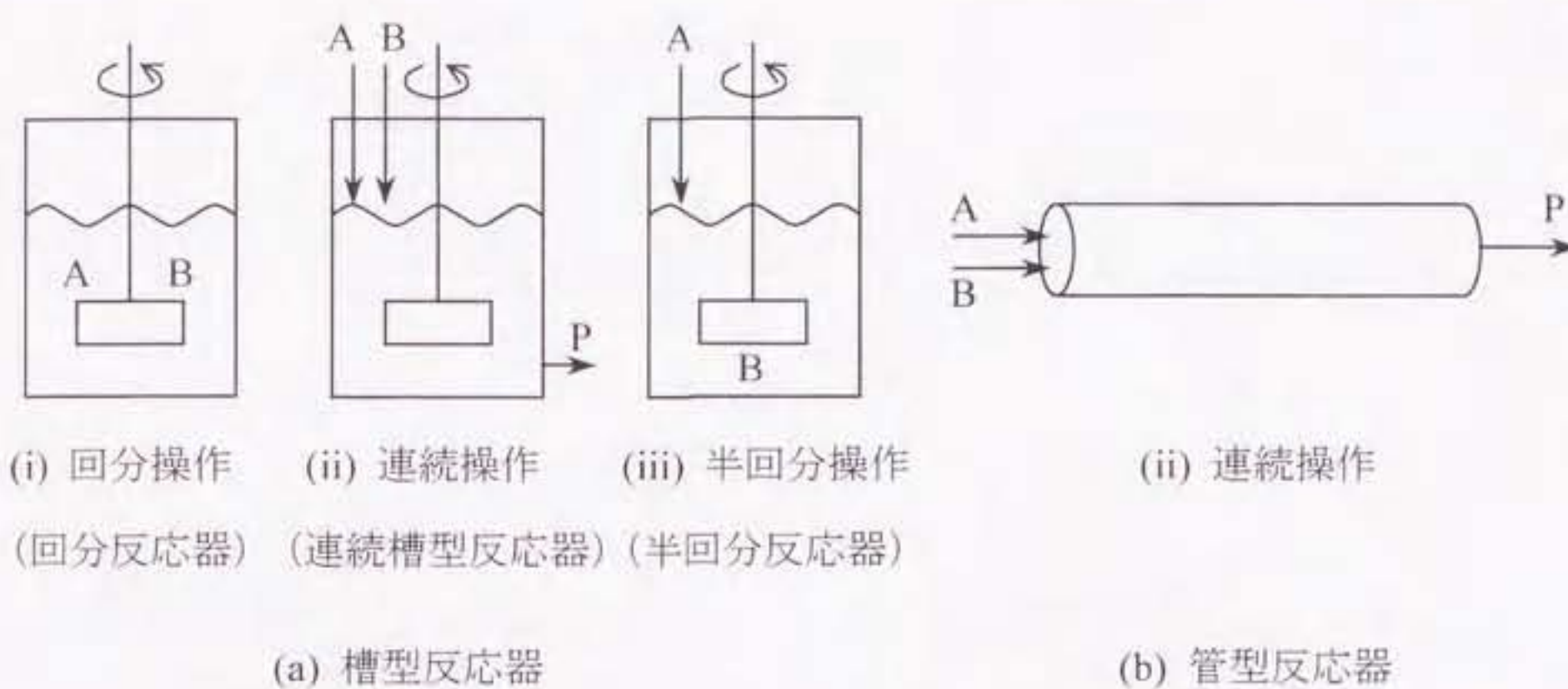


図 1.1 Chemical reactors [8].

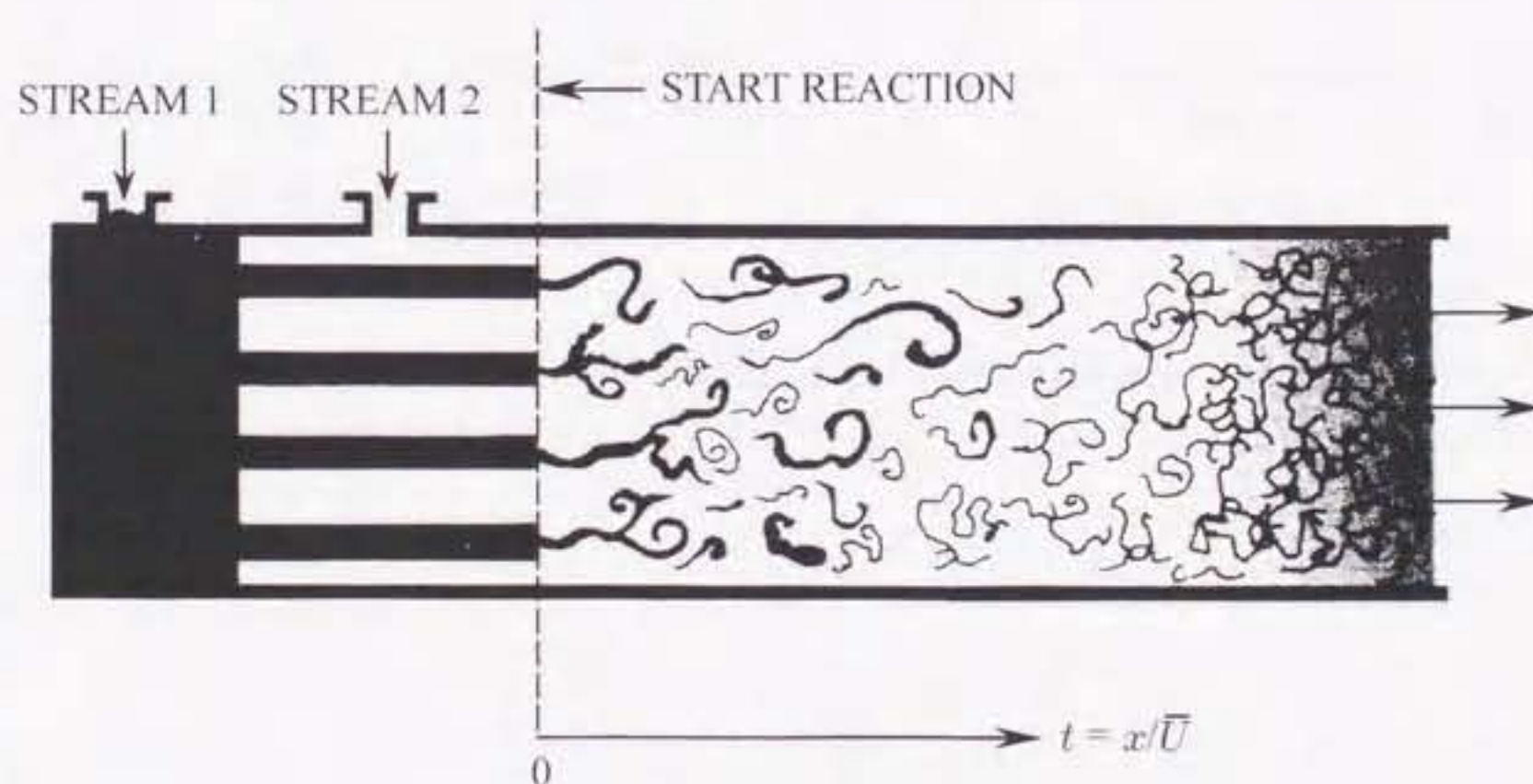


図 1.2 Schematic sketch of plug-flow reactor [37].

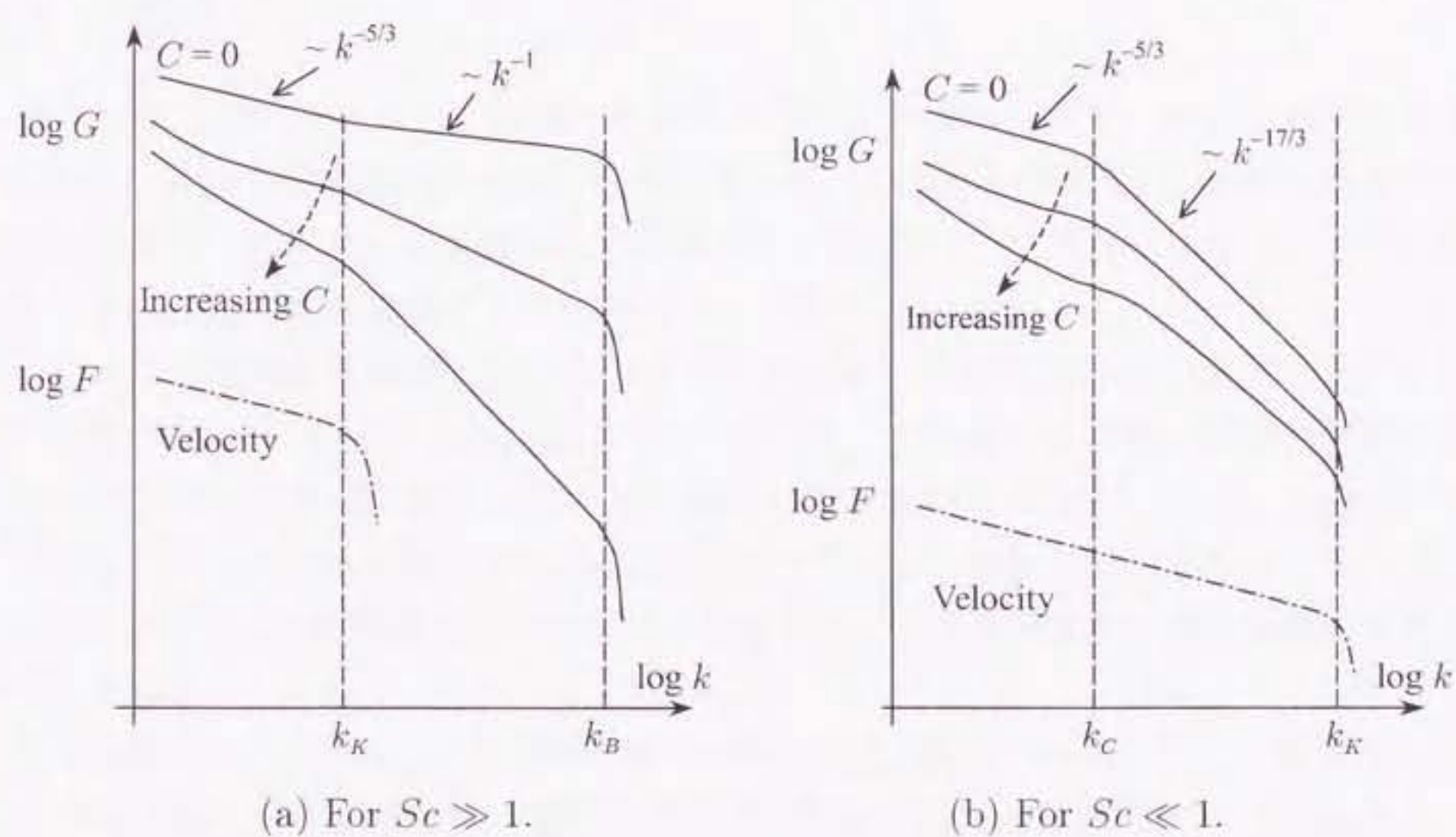


図 1.3 Qualitative sketch of reactant spectrum [57].

第2章

化学反応を伴う乱流噴流拡散の実験 [133, 134]

2.1 緒言

第1章でも述べたように、乱流中における多成分物質の混合や、それに化学反応が伴う現象は、各種工業装置内の流れに数多く見られ、その現象の解明が工学的に重要であるばかりでなく、近年では環境汚染などの問題とも関連して、気象学、海洋学などの広範な分野でも、緊急の研究課題として注目されている。

このような現象を実験的に明らかにするためには、反応性乱流場の局所において、乱流の最小スケールである Kolmogorov スケールか、それ以下の空間・時間分解能で反応物質や生成物質の多成分瞬時濃度を同時測定しなければならない。また、本研究で対象とした液相における化学反応では Schmidt 数が大きく、濃度変動の最小スケールである Batchelor スケールが気相に比べて小さくなるため、より高分解能の測定装置の開発が将来的にも望まれている。

液相乱流におけるこのような問題に対する研究には、過去に Mehta ら [13] や著者ら [135] による格子乱流や乱流噴流中の連続競争反応の実験、Bennani ら [12] や Komori ら [14] による格子乱流中の予混合されていない2物質の2次反応に関する研究、さらに最近では、長田ら [45] による格子乱流ではあるが不安定温度成層とシアーがある場合について、それらの乱流混合と化学反応に及ぼす効果を実験的に調べた報告がある。しかしながら、せん断乱流中の反応場で、反応物質あるいは反応生成物に関する多成分変動濃度を同時測定した例は、Komori ら [14]、長田ら [45] の研究と、著者ら [135] の実験などが主で非常に少ないのが現状である。反応を伴う乱流濃度場の実用的数値モデルの将来の発展のためには、各種せん断乱流中での系統的な実験的研究の必要性がますます高まるものと思われる。

そこで本章では、基本的かつ実用上よく見られるせん断流として軸対称乱流噴流を選び、そこでの予混合のない2次反応の問題を対象として、反応性拡散場の特性を明らかにすることを目的として実験を行った。本章で対象とした化学反応は次の不可逆2次反

応である。



ここで、R はモノアゾ染料（赤色）、B はジアゾベンゼンスルホン酸、S はジアゾ染料（赤紫色）である。また、 k は反応速度定数を表す。B を含む主流に R の水溶液をノズルから噴出し、染料である R と S の濃度を吸光スペクトル法 [15] により同時測定した。B の濃度は保存則から求めることができる。ただし、 Na_2CO_3 と NaHCO_3 のアルカリ緩衝塩を噴流に含ませて反応を進行させた。

著者ら [135] は、以前に式 (2.1) を第 2 反応として含む連続競争反応 [42] $[A + B \rightarrow R, R + B \rightarrow S; A$ は 1-ナフトール, R, B, S は式 (2.1) と同様] について、乱流噴流中の反応生成物 R と S の 2 成分変動濃度の同時測定を行ったが、反応物 A と B については調べられていない。しかしながら、今回の研究では第 2 反応のみを扱い、反応に関与するすべての物質の濃度を決定することができるため、実用上重要となる反応物質 2 成分の濃度に関する統計量（たとえば、濃度相関や混合度）の分布を調べるのが可能となった。また液相の噴流中で、式 (2.1) のような 2 次反応を対象とした実験は本研究が初めてのようである。

本章では、まず保存スカラー理論 [9] を本問題に適用する。次に噴流速度場の基本的性質を調べる。さらに、反応濃度場の測定データより保存スカラー理論を用いて得られる保存スカラーの各種統計量を、無反応濃度拡散場と比較することにより、理論（あるいはその仮定）を検証し、本研究で用いた多成分変動濃度測定システムの反応濃度場測定に対する有効性を確認する。最後に、反応濃度場に対する測定結果を、保存スカラー理論から得られる極限值 (Frozen limit および Equilibrium limit) とともに報告し、化学反応による濃度場の変化、なかでも特に変動濃度特性の変化について考察する。

主な記号

x, r	: 噴流軸方向および半径方向の座標
ν	: 動粘性係数
D	: 分子拡散係数
b_U, b_F	: 平均速度および混合分率の平均値の半値幅
d	: ノズル内径
E, f	: 混合分率の瞬時値および変動値
F_S	: 混合分率の化学量論値
k	: 反応速度定数
Da, Re, Sc	: Damköhler 数, Reynolds 数, Schmidt 数
U, u	: 噴流軸方向速度の瞬時値および変動値
Γ, γ	: 各種物質の瞬時濃度値および変動値
β	: 初期濃度比 ($\beta = \Gamma_{B0}/\Gamma_{R0}$)

上付き添字

$\bar{\quad}$: 平均値を表す
$'$: r.m.s. 値を表す

下付き添字

0	: 初期濃度に関する量を表す
c	: 噴流中心軸上における量を表す
R, B, S	: 物質 R, B および S を表す

その他の記号については、本文中で説明する。

2.2 保存スカラー理論

この節では Bilger ら [9] の方法に基づき、本反応場に対して保存スカラー理論を適用する。保存スカラー理論を用いることにより、反応場に対する2成分の濃度同時測定から、化学反応の影響を受けない保存スカラーが得られる。そして、この保存スカラー場と無反応濃度拡散場を比較することにより得られる結論について述べる。

図 2.1 に本研究の化学反応を伴う乱流噴流拡散場の様子を示す。主流には、初期濃度 $\Gamma_B = \Gamma_{B0}$ の物質 B を一様流速 U_M で流す。噴流には、初期濃度 $\Gamma_R = \Gamma_{R0}$ の物質 R をノズル出口平均流速 U_J で噴出する。そしてノズル下流には、反応物質 B, R および生成物質 S から成る乱流噴流拡散場が形成される。後で述べるように、主流は反応生成物を排出する目的で流すため $U_M \ll U_J$ であり、実際上は主流の影響はほとんど無視できる。

非圧縮性流体を考え、各物質の分子拡散フラックスに対して等しい拡散係数 D をもつ Fick の拡散法則を仮定すると、位置 \mathbf{x} 、時刻 t での物質 i の濃度 $\Gamma_i = \Gamma_i(\mathbf{x}, t)$ に対する保存方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \Gamma_i - D \nabla^2 \Gamma_i = w_i \quad (2.2)$$

ここで、 \mathbf{U} は速度ベクトル、 w_i は反応項、 ∇ は空間のこう配演算子を表す。ここでは、式 (2.1) のような不可逆2次反応を考えるため、反応項は次式で与えられる。

$$w_R = w_B = -w_S = -k\Gamma_R\Gamma_B \quad (2.3)$$

保存スカラー $\phi^{(j)} = \phi^{(j)}(\mathbf{x}, t)$ は、上式の反応項が0になるように次式で定義される。

$$\phi^{(1)} = \frac{\Gamma_R - \Gamma_B + \Gamma_{B0}}{\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}} \quad (2.4a)$$

$$\phi^{(2)} = \frac{\Gamma_R + \Gamma_S}{\Gamma_{R0}} \quad (2.4b)$$

$$\phi^{(3)} = -\frac{\Gamma_B + \Gamma_S - \Gamma_{B0}}{\Gamma_{B0}} \quad (2.4c)$$

ただし、ノズル出口で $\phi^{(j)} = 1$ 、主流中で $\phi^{(j)} = 0$ となるように無次元化してある。したがって、保存スカラーに対する保存方程式は、

$$\frac{\partial \phi^{(j)}}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \phi^{(j)} - D \nabla^2 \phi^{(j)} = 0 \quad (2.5)$$

となる。

Bilger [136] によると、過渡的な初期の時刻を除いて全ての保存スカラーは等しくなるため、次のように置く。

$$\phi^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \phi^{(2)}(\mathbf{x}, t) = \phi^{(3)}(\mathbf{x}, t) = F(\mathbf{x}, t) \quad (2.6)$$

ここで、 $F = F(\mathbf{x}, t)$ は混合分率と呼ばれる。すると、式(2.4a~c) および式(2.6) から次式が得られる。

$$\Gamma_R - \Gamma_B = F(\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}) - \Gamma_{B0} \quad (2.7a)$$

$$\Gamma_R + \Gamma_S = F\Gamma_{R0} \quad (2.7b)$$

$$\Gamma_B + \Gamma_S = (1 - F)\Gamma_{B0} \quad (2.7c)$$

本実験では、染料である物質 R と S の濃度を測定できるため、混合分率として式(2.7b)を選ぶ。

$$F = \frac{\Gamma_R + \Gamma_S}{\Gamma_{R0}} \quad (2.8)$$

すると、式(2.7c) より直接測定されない物質 B の濃度を次式で計算することができる。

$$\Gamma_B = (1 - F)\Gamma_{B0} - \Gamma_S \quad (2.9)$$

ここで、上式は次の保存則：

$$\frac{\Gamma_R}{\Gamma_{R0}} + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{B0}} + \frac{\Gamma_S}{\Gamma_{S0}} = 1 \quad (2.10)$$

と同じことを表していることに注意する。ここで、

$$\Gamma_{S0} = \frac{\Gamma_{R0}\Gamma_{B0}}{\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}} \quad (2.11)$$

である。

次に、ノズル内径 d 、ノズル出口平均速度 U_J および初期濃度 Γ_{i0} を用いて、各変数を次のように無次元化する。

$$\hat{x}_j = x_j/d, \quad \hat{U}_j = U_j/U_J, \quad \hat{t} = tU_J/d, \quad \hat{\Gamma}_i = \Gamma_i/\Gamma_{i0} \quad (2.12)$$

すると、保存方程式(2.2) は次のようになる。

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}_i}{\partial \hat{t}} + \hat{\mathbf{U}} \cdot \hat{\nabla} \hat{\Gamma}_i - \frac{1}{ReSc} \hat{\nabla}^2 \hat{\Gamma}_i = \hat{w}_i \quad (2.13)$$

ここで、

$$\hat{w}_R = -DaF_S \hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B \quad (2.14a)$$

$$\hat{w}_B = -Da(1 - F_S) \hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B \quad (2.14b)$$

$$\hat{w}_S = Da \hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B \quad (2.14c)$$

である。さらに、上式に含まれる無次元パラメータはそれぞれ

$$Da = \frac{k(\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0})}{U_J/d} \quad (\text{Damköhler 数}) \quad (2.15)$$

$$F_S = \frac{\Gamma_{B0}}{\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}} \quad (\text{混合分率の化学量論値}) \quad (2.16)$$

$$Re = \frac{U_J d}{\nu} \quad (\text{Reynolds 数}) \quad (2.17)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{Schmidt 数}) \quad (2.18)$$

で定義される。

式 (2.13) において、 $Da \rightarrow 0$ (Frozen limit と呼ばれる無反応の極限) を考えると、右辺は $\hat{w}_i = 0$ となり、式 (2.7b,c) で $\Gamma_S = 0$ とすることにより、 F に線形な次の解が得られる。

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \Gamma_R = \Gamma_R^0 = F \Gamma_{R0} \quad (2.19a)$$

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \Gamma_B = \Gamma_B^0 = (1 - F) \Gamma_{B0} \quad (2.19b)$$

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \Gamma_S = \Gamma_S^0 = 0 \quad (2.19c)$$

さらに、 $Da \rightarrow \infty$ (Equilibrium limit と呼ばれる瞬間反応の極限) を考えると、式 (2.13) 右辺の有界性から $\hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B = 0$ が成り立たなければならない。この条件は、 $\hat{\Gamma}_R = 0$ あるいは $\hat{\Gamma}_B = 0$ の場合か、または $\hat{\Gamma}_R = \hat{\Gamma}_B = 0$ の場合に満たされる。すると、式 (2.7a~c) から次式が得られる。

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \Gamma_R = \Gamma_R^\infty = (\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0})(F - F_S)H(F - F_S) \quad (2.20a)$$

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \Gamma_B = \Gamma_B^\infty = (\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0})(F_S - F)H(F_S - F) \quad (2.20b)$$

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \Gamma_S = \Gamma_S^\infty = \Gamma_{B0}(1 - F)H(F - F_S) + \Gamma_{R0}FH(F_S - F) \quad (2.20c)$$

ここで、 $H(z)$ は Heaviside の単位ステップ関数で、 $z \leq 0$ で 0、 $z > 0$ で 1 である。

また、測定された濃度とこれら 2 つの極限值の間には、次の関係が成り立つ。

$$\Gamma_i^\infty \leq \Gamma_i \leq \Gamma_i^0 \quad (2.21)$$

ただし、生成物質 S については不等号が逆になる。なお、この関係は瞬時濃度に対して成立すべきものであり、測定精度の検証の 1 つの方法として有効である。

保存スカラー理論の仮定（すなわち各物質の分子拡散係数を等しいとする仮定）が成り立つならば、式 (2.8) から得られる混合分率 F と無反応濃度場の各種統計量が一致しなければならない。以下の第 2.5.2 節で、このことを確認する。

2.3 化学反応

ここでは、本研究で用いた式 (2.1) で表される化学反応の基本的性質について述べる。この反応において過剰に物質 B が存在する場合、次式に示すような反応 [13]：



が起こり物質 S が B と反応して、物質 P_1 あるいは P_2 に変化する。この物質 S が変化する反応は side-reaction と呼ばれ、過剰なジアゾニウムイオンが S を破壊することや、反応場に局所的に pH の低下した部分が発生することなどが原因とされている [42]。Side-reaction は温度依存性を示し、温度が低いほどその影響が小さくなる。本研究ではこのことを考慮して水温 10.5 ~ 13 °C で実験を行った。さらに、Bourne ら [42] は物質 B と物質 R の初期濃度比 $\beta = \Gamma_{B0}/\Gamma_{R0}$ が 0.25 を越えなければ、side-reaction の影響は無視できるとしている。そのため本研究では、 $\beta = 0.11$ とした。

反応速度定数 k は温度依存性を示し、一般に次の Arrhenius の式で表される。

$$k = Z \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.23)$$

ここで、 Z は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数 [$R = 8.314510 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$]、 T は絶対温度であり、Bourne ら [42] により $Z = 1.063 \times 10^7 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ および $E = 3.874 \times 10^4 \text{ J/mol}$ が与えられている。したがって、本実験を行った水温の代表値を 12 °C とすると、 $k = 0.851 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ となる。

さらに、この反応では pH も重要な因子となる。本研究では、噴流に炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) それぞれ 100 mol/m^3 を緩衝塩として加え、溶液の pH を pH = 10 の一定値に保った。Bourne ら [137] によると、pH = 10 のとき反応速度が最大となる。

2.4 実験装置および測定方法

2.4.1 吸光スペクトル法による多成分濃度測定

本研究では、式 (2.1) における物質 R と S の瞬時濃度を吸光スペクトル法による多成分変動濃度計 [15] を用いて同時測定する。まず、吸光スペクトル法 [15] による多成分変動濃度測定について簡単にまとめる。一般に単成分の吸光物質に波長 λ の光を入射した場合、その吸光度は Beer-Lambert の法則により次式で表される。

$$-\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \alpha(\lambda) l \Gamma \quad (2.24)$$

ここで、 I_0 は検査部（長さ l ）への入射光強度、 $I(\lambda)$ は検査部を通過した瞬時の透過光強度、 Γ は物質の瞬時濃度、 α は比例係数で λ の関数である。いま、次式で定義される $P(\lambda)$ と $k(\lambda)$ を導入する。

$$P(\lambda) = -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.25)$$

$$k(\lambda) = \alpha(\lambda)l \quad (2.26)$$

すると、式 (2.24) より $P(\lambda)$ と $k(\lambda)$ の間には次式のような簡単な線形関係が成立する。

$$P(\lambda) = k(\lambda)\Gamma \quad (2.27)$$

$P(\lambda)$ と $k(\lambda)$ に特定の呼び方はないが、ここでは説明の便宜上 $P(\lambda)$ および $k(\lambda)$ をそれぞれ波長 λ における吸光スペクトル値および吸光係数と呼ぶことにする。

溶液が多成分の物質を含む場合、その吸光スペクトル値は、各成分がそれぞれ単独にその溶液中に存在するときの吸光スペクトル値の和になる。これは加性と呼ばれる。本研究のような2成分濃度測定の場合、Beer-Lambertの法則と加性から、波長 λ_1, λ_2 に対する混合溶液の吸光スペクトル値は次のように表すことができる。

$$P_1(\lambda_1) = -\ln \frac{I_1(\lambda_1)}{I_{10}(\lambda_1)} = k_{R1}\Gamma_R + k_{S1}\Gamma_S \quad (2.28a)$$

$$P_2(\lambda_2) = -\ln \frac{I_2(\lambda_2)}{I_{20}(\lambda_2)} = k_{R2}\Gamma_R + k_{S2}\Gamma_S \quad (2.28b)$$

ここで、添字 1, 2 はそれぞれ波長 λ_1, λ_2 に対する値を表す、 $k_{R1}, k_{R2}, k_{S1}, k_{S2}$ は単色光に対する吸光係数で、単独液による検定により決定される。したがって、乱流濃度変動を伴う混合液の瞬時吸光スペクトル値 P_1, P_2 を吸光度計で測定し、式 (2.28a, b) を解くことにより、混合液の2成分瞬時濃度を求めることができる。

図 2.2 に本研究で用いた2種類の染料 [モノアゾ染料 (R) とジアゾ染料 (S)] の吸光スペクトル値（ただし I/I_0 に常用対数をとったもの）の分布を示す。物質 R については、分光光度計（日本分光社製 Ubest-55）を用いて、その濃度を 0.1 mol/m^3 とし、厚さ $l = 10 \text{ mm}$ の吸光セルで測定したものである [化学の分野では、 $l = 10 \text{ mm}$ の場合、 $A(\lambda) = -\log\{I(\lambda)/I_0(\lambda)\}$ を吸光度 (absorbance) と呼ぶのが一般的である]。また吸光セル内には、緩衝塩 ($\text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$ とともに 10 mol/m^3) も加えてある。物質 S については、Bourne ら [42] による測定値を示した。本研究では、物質 R の吸光スペクトル値がピークをとり、物質 S の吸光スペクトル値が極小値をとる付近の 520 nm と、物質 R の吸光スペクトル値が小さい 600 nm を分光波長 λ_1, λ_2 として選んだ。

図 2.3 は濃度測定システムの全体図である。ハロゲンランプを出た白色光は、光ファイバ入射光光学系、ライトガイド（ファイバ結束径 0.5 mm ）を通して検査部（プローブ間距離約 0.7 mm 、検査体積 0.14 mm^3 、プローブ形状の詳細は図 2.4 を参照）に導かれる。

検査部で、物質の吸光特性に応じて光強度が減衰し、減衰された光はもう一方のライトガイド、ファイバ出射光光学系を経て分光器により3つの異なる波長に分光される。ただし、本研究では2成分の同時測定を行ったため、実際に使用したのは、520, 600 nmの2つの分光波長である。分光された光の強度はそれぞれ光電子増倍管で電圧信号に変換され、A/D変換器を通してパーソナルコンピュータで処理される。その際、サンプリング周波数は5 kHzで、測定点1点につき約26秒間測定を行った。

なお、RとSの濃度が既知の静止混合溶液に対して測定を行った結果、RとSともに測定誤差は約1%であった。またこのとき、ノイズとして静止混合溶液における測定濃度のr.m.s.値を考えると、物質Rについては約 $0.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ 、物質Sについては約 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ であった。

2.4.2 実験装置

図2.5に本研究で用いた化学反应用水路を示す。噴流ノズルを境にして、下が主流整流部と絞り部、上が測定部である。整流部は乱れの少ない主流を供給するために、塩化ビニール削り屑、ハニカムおよび金網で構成される。

主流および噴流はヘッドタンクから一定の流量で供給される。主流は反応生成物排出のため、平均速度を $U_M = 0.4 \text{ cm/s}$ とした。噴流ノズルは内径 $d = 2 \text{ mm}$ で、ノズル出口平均速度を $U_J = 1.6 \text{ m/s}$ とした。したがって噴流Reynolds数 Re は約2600である。噴流Reynolds数をこのように設定したのは、ヘッドタンクからの噴流の供給能力と、後で述べる乱流スケールを大きくするためである。また座標系はノズル出口を原点として、噴流軸方向に x 軸、半径方向に r 軸をとる。

濃度に関する条件としては、主流の物質Bの初期濃度を $\Gamma_{B0} = 0.3 \text{ mol/m}^3$ とし、噴流の物質Rの初期濃度を $\Gamma_{R0} = 2.7 \text{ mol/m}^3$ とした。このように初期濃度を選んだのは、 Γ_{B0} をある程度大きくしないと、生成される物質Sの濃度が小さくなり、相対的にノイズの影響が大きくなるからである。さらに、side-reactionの影響をできるだけ小さくするために、初期濃度比を $\beta = \Gamma_{B0}/\Gamma_{R0} = 0.11$ とした。このとき、式(2.15)、(2.16)および式(2.18)で定義される無次元数は、以下の通りである。

$$Da = 3.2 \times 10^{-3}, \quad F_S = 0.1, \quad Sc \simeq 1300$$

なお、Schmidt数はAngstら[138]によって得られた各物質に対する平均値である。

ここで、本実験で用いた光ファイバプローブの空間分解能と各種乱流スケールの関係について述べておく。噴流の中心軸上における各種乱流スケールの評価にFrieheら[139]によって提案された実験式を用いると、Kolmogorovの長さスケール η とTaylorのマイ

クロススケール λ_f はそれぞれ,

$$\eta = (48Re^3)^{-1/4}x \quad (2.29)$$

$$\lambda_f = 0.88(Re)^{-1/2}x \quad (2.30)$$

で与えられる。これらの式は、 $10^4 \leq Re \leq 5 \times 10^5$ に対して提案されたものであるが、本実験の $Re = 2600$ に対しても大まかなスケールの評価には役立つと考えられる。

本実験の測定範囲 $20 \leq x/d \leq 80$ では、これらのスケールはそれぞれ、 $0.042 \text{ mm} \leq \eta \leq 0.17 \text{ mm}$ 、 $0.69 \text{ mm} \leq \lambda_f \leq 2.8 \text{ mm}$ となる。プローブの空間分解能としてプローブ間距離 0.7 mm を選ぶと、これは測定範囲内ではほぼ Kolmogorov スケールと Taylor のマイクロスケールの間にあり、Kolmogorov スケールの 4～17 倍程度の分解能である。この程度の分解能が得られれば、濃度変動 r.m.s. 値や歪み度といった確率密度関数 (PDF) 分布の比較的低次のモーメントおよび PDF の形状といった、いわば濃度の大きさのみの情報を含んだ統計量については信頼性のある測定が可能であると考えられる。

2.5 実験結果および考察

2.5.1 速度場

まず、本実験の噴流場の基本的性質を調べるために速度場を測定した。速度場の測定は、LDV(KANOMAX SYSTEM 8832)を用いて、噴流軸方向 (x 方向) についてのみ行った。また、ドップラー信号は FFT バーストアナライザ (KANOMAX MODEL 8007) によって処理した。

図 2.6 に中心軸上における平均速度 \bar{U}_c の逆数の下流方向変化を示す。縦軸はノズル出口平均速度 U_j で、横軸はノズル内径 d で無次元化してある。軸対称乱流噴流中の中心軸上における平均速度の逆数は、自己保存領域において下流方向距離の 1 次式で表される。図から本実験の測定範囲でこの傾向が見られることがわかる。また図 2.6 中の直線は、最小二乗近似により求めたもので次式で表される。

$$\frac{U_j}{\bar{U}_c} = 0.139 \left(\frac{x}{d} + 2.57 \right) \quad (2.31)$$

図 2.6 には比較のため、Panchapakesan ら [140] の空気噴流の実験および Papanicolaou ら [50] の液中噴流の実験結果についても示してあるが、本実験の結果はこれらに比べてわずかに緩やかな減少傾向を示していることがわかる。

図 2.7 に平均速度 \bar{U} の半径方向分布を示す。縦軸は中心軸上の平均速度 \bar{U}_c で、横軸は速度半値幅 b_U で無次元化してある。この図からも、本実験の測定範囲で平均速度は自己保存性を示し、Gauss 分布で近似されることがわかる。また図 2.8 に速度半値幅 b_U の

下流方向変化を示す。図より、 b_{tr} は自己保存領域で直線的に増加することがわかる。図 2.8 中の直線は、最小二乗近似により求められたもので次式で与えられる。

$$\frac{b_{tr}}{d} = 0.0961 \left(\frac{x}{d} + 0.362 \right) \quad (2.32)$$

図 2.9 は中心軸上における速度変動相対強度 u'_c/\bar{U}_c の下流方向変化を示したものである。図 2.9 中の Panchapakesan らの結果および Papanicolaou らの結果は、ほぼ一定値に漸近していく傾向を示している。本実験では、下流の領域でもわずかに減少しているが、その値は Panchapakesan らおよび Papanicolaou らの結果に一致している。

図 2.10 に速度変動 r.m.s. 値の半径方向分布を示す。縦軸は中心軸上における値 u'_c で、横軸は速度半値幅 b_{tr} で無次元化してある。速度変動 r.m.s. 値の最大値は中心軸から離れた位置で得られ、その分布はほぼ相似になっていることがわかる。また Panchapakesan ら [140] の実験結果ともよく一致している。

このように、本研究で用いた噴流は Reynolds 数が約 2600 と多少小さいものの、標準的な軸対称乱流噴流と同様の特性を持つことがわかる。

2.5.2 保存スカラー場

この節では式 (2.8) から求められる混合分率を無反応濃度拡散場と比較し、保存スカラー理論の仮定と測定システムの検証を行う。無反応濃度場の測定には、拡散物質として、モノアゾ染料 (R) に近い吸光特性をもつ直接染料ローズリンレッド B (C.I.29100) を用いた。

図 2.11 は中心軸上における混合分率の平均値 \bar{F}_c とその逆数の下流方向変化を示したものである。無反応濃度場の平均濃度 \bar{F}_c はノズルからの噴出濃度 Γ_0 で無次元化してある (図中 ● 印)。また、図中の実線は無反応の平均濃度場が自己保存となる $x/d > 10$ の領域で、その逆数を最小二乗近似したもので、次式で与えられる。

$$\frac{\Gamma_0}{\bar{F}_c} = 0.247 \left(\frac{x}{d} + 0.606 \right) \quad (2.33)$$

図から本実験の反応場に対する測定範囲 $20 \leq x/d \leq 70$ で、混合分率の平均値が無反応濃度場の平均値とよく一致していることがわかる。

図 2.12 に混合分率の平均値 \bar{F} の半径方向分布を示す。縦軸は中心軸上における値 \bar{F}_c で、横軸は混合分率の半値幅 b_F で無次元化してある。ノズルから最も離れた断面 $x/d = 70$ や中心軸から離れた点では多少ばらつきがあるものの、Gauss 分布で近似されることがわかる。また簡単のため図には示さなかったが、無反応の場合の平均濃度も Gauss 分布で近似できることがわかっている。さらに図 2.13 に混合分率の半径方向分布の半値幅 b_F の下流方向変化を示す。 b_F の変化は無反応の場合の濃度半値幅 b_r の変化と非常によく

一致することがわかる。なお、 b_F の変化は最小自乗近似により、次式で与えられる。

$$\frac{b_F}{d} = 0.113 \left(\frac{x}{d} + 1.42 \right) \quad (2.34)$$

次に、混合分率の r.m.s. 値の分布を示す。図 2.14 は中心軸上における混合分率の r.m.s. 値 f'_c とその逆数の下流方向変化を示したものである。また図中の無反応の場合のデータ (図中●印) は中心軸上の濃度変動 r.m.s. 値 γ'_c を Γ_0 で無次元化した値を示す。さらに実線は $x/d > 15$ の領域で γ'_c/Γ_0 の逆数を最小自乗近似したもので、次式で与えられる。

$$\frac{\Gamma_0}{\gamma'_c} = 0.820 \left(\frac{x}{d} + 11.75 \right) \quad (2.35)$$

図 2.15 は混合分率の r.m.s. 値 f' の半径方向分布である。図中には、本研究における無反応場の r.m.s. 値 (実線)、吸光度法により直接染料 D.F. オレンジの濃度を測定した酒井の実験 [141] (破線)、光散乱法により油滴煙粒子濃度の測定をした Becker らの実験 [33] (一点鎖線)、およびレーザー・ラマン散乱法によりメタンガス濃度場の測定をした Birch らの実験 [34] (点線) の結果についても示してある。これらの図から、混合分率の r.m.s. 値も無反応の場合や、他の研究者らの実験データとよく一致していることがわかる。

図 2.16 に混合分率の PDF の歪み度 S_F の半径方向分布を示す。また、図 2.17 は混合分率の PDF の尖り度 K_F の半径方向分布を示したものである。これらの図からも混合分率の歪み度と尖り度が無反応場とよく一致していることがわかる。

以上のように、反応場から得られた混合分率の各種統計量が、無反応場や過去の研究の実験データとよく一致していることから、本実験に対して保存スカラー理論が有効であること (あるいは、理論の基となる各物質の分子拡散係数を等しいとする仮定が正しいこと) が検証された。

2.5.3 反応濃度場

この節では、反応濃度場の測定結果を、測定結果から式 (2.8) を用いて計算される F に基づいて、保存スカラー理論 [9] を適用することにより得られる無反応 ($Da \rightarrow 0$) の極限值 (Frozen limit) 式 (2.19)、および瞬間反応 ($Da \rightarrow \infty$) の極限值 (Equilibrium limit) 式 (2.20) と比較しながら考察する。以下では簡単のため、Frozen limit のことを無反応極限、Equilibrium limit のことを瞬間反応極限と呼ぶことにする。

瞬時濃度波形

図 2.18 に反応物質 R と B に対する測定された瞬時濃度波形の例を、無反応極限および瞬間反応極限の波形とともに示す。これらは、噴流中心軸上 $x/d = 70$ で得られた濃度

波形である。ただしこの測定点では、瞬間反応極限の物質 R の濃度はほとんどの時間で 0 であるため、図には描かれていない。

図から、物質 R, B とともに式 (2.21) を満たしていることがわかる。これは、測定が精度よく行われていることの 1 つの検証を示すものである。図において物質 R と B の測定された濃度波形（図中実線）どうしを比較すると、R と B は負の相関をもつ傾向があることがわかる。なお、それぞれの物質について測定値を無反応極限值（図中点線）と比べると、化学反応により濃度が減少している様子がわかる。

平均濃度

図 2.19 は中心軸上における各物質の平均濃度 \bar{I}_{ic} の変化を示したものである。縦軸は各物質の初期濃度で、横軸はノズル内径で無次元化してある。

物質 R について測定値（図中 ○ 印）を無反応極限值（図中実線）と比べると、わずかではあるが、ノズル下流の領域で測定値が化学反応により無反応極限值よりも小さくなっている様子がわかる。このように化学反応の影響が顕著に現れない原因として、Damköhler 数 Da が 3.2×10^{-3} と比較的小さいことが考えられる。しかしながら、物質 R の瞬間反応極限值（図中破線）の分布には測定値と明白な差がみられ、ノズル出口付近からの化学反応による活発な物質 R の消費により、下流の領域では平均濃度 \bar{I}_R^∞ がほぼ 0 となる。

物質 B については、化学反応の影響がはっきりと現れ、下流に行くにしたがって物質 S が生成されるため、物質 B の平均濃度測定値（図中 △ 印）は下流に行くほど無反応極限值（図中一点鎖線）から離れて小さな値をとる。一方、瞬間反応極限の場合（図中二点鎖線）、ノズル出口付近では物質 B のほとんどが化学反応により消費されるため平均濃度は小さいが、下流に行くにしたがって平均濃度は増加する。

生成物質 S については、測定された平均濃度（図中 □ 印）は化学反応により下流に行くにしたがって徐々に増加することがわかる。瞬間反応極限值（図中点線）は、ノズル出口付近から増加し、 $x/d = 30$ 付近で最大値をとった後、乱流混合による拡散効果により減少する。

図 2.20(a), (b), (c) に反応物質 R, B および生成物質 S の平均濃度の半径方向分布をそれぞれ示す。図 2.20(a) の物質 R については中心軸上の平均濃度 \bar{I}_{Re} で、図 2.20(b) の物質 B については初期濃度 I_{B0} で、図 2.20(c) の物質 S については式 (2.11) で定義される I_{S0} で無次元化してある。また横軸は混合分率の平均値の半値幅 b_F （今の場合無反応極限值分布の半値幅と同じ）で無次元化してある。また図には、代表的な断面である $x/d = 20$ と 50 についての結果が示されている。

図 2.20(a), (b) に示される反応物質 R と B の平均濃度分布については、図 2.19 と同様、無反応極限值に比べ化学反応の効果により平均濃度が減少する様子がわかる。生成物

質 S に関する図 2.20(c) の中で注目に値することは、 $x/d = 20$ での瞬間反応極限の分布で、平均濃度の最大値が中心軸から離れた位置に現れていることである。これは、もし非常に速い化学反応が進行した場合、 $x/d = 20$ 程度の比較的ノズルに近い断面では噴流が十分発達しておらず、中心から離れた乱れの強いせん断層で化学反応が活発となり、物質 S が効率よく生成されることを予想するものである。しかしながら、 $x/d = 50$ の比較的下流領域の断面では、そのような乱れの強いせん断層が消滅し、中心軸上で最大値をとるようになる。

式 (2.21) の平均をとると、平均濃度に対しても同様の関係が成り立たなければならないことがわかる。図 2.19, 2.20 は、平均濃度が測定した全領域において無反応極限值と瞬間反応極限值の間に入ることを示しており、本測定が全領域で精度よく実行されていることを示すものである。

以上で平均濃度に関する結果の説明を終えるが、全体として本実験の場合、 F_S や β が小さく、また Damköhler 数も $Da = 3.2 \times 10^{-3}$ と比較的小さいため化学反応の進行は遅くなっているが、これまでの図よりわかるように反応物質 R と B は確実に消費され、物質 S の生成も精度よく測定されていることから、本流動拡散場は化学反応の効果を考察するのに十分であると考えられる。

濃度変動 r.m.s. 値

次に、中心軸上における各成分の濃度変動 r.m.s. 値 γ'_{ic} の変化を、無反応極限值および瞬間反応極限值とともに図 2.21 に示す。物質 R の測定値（図中 ○ 印）については、前節と同様の理由により化学反応の効果は小さいものであるが、無反応極限值（図中実線）と比べ下流に行くにしたがって確実に減少する様子が見られる。物質 R の瞬間反応極限值（図中破線）を見ると、ノズル出口付近を除いて無反応極限值に比べて小さな値をとることがわかる。

一方、物質 B の測定 r.m.s. 値（図中 △ 印）は、無反応極限值（図中一点鎖線、これは物質 R に対する無反応極限值すなわち図中実線と一致する）に比べて大きくなる。また、瞬間反応極限值（図中二点鎖線）についても、ノズル出口付近を除いて同様のことがいえる。

物質 S の測定 r.m.s. 値（図中 □ 印）については、化学反応によって物質が生成されるため、下流に行くにしたがって徐々に増加する。また、物質 S の瞬間反応極限の r.m.s. 値（図中点線）が、 $x/d > 50$ で減少しているが、これは平均濃度の結果（図 2.19）を見てもわかるように、この領域では物質 R のほとんどが化学反応により消費されてしまうため、化学反応の影響は小さく、乱流による混合効果が優勢になることが原因であると考えられる。

図 2.22(a), (b), (c) に反応物質 R, B および生成物質 S の濃度変動 r.m.s. 値の半径方向分布を無反応極限および瞬間反応極限とともに示す。ただし、生成物質 S については測定値と瞬間反応極限のみ示す。また化学反応の影響を見るために、縦軸は中心軸上における測定値 γ'_{Rc} , γ'_{Bc} , γ'_{Sc} で無次元化してある。なお、物質 S の瞬間反応極限（図中破線と二点鎖線）については、中心軸上の測定値 γ'_{Sc} ではなく瞬間反応極限值 $\gamma'_{Sc}{}^{\infty}$ で無次元化してある。図 2.22(a), (b) より、前図と同様に噴流物質である R の測定 r.m.s. 値は無反応極限值と比べると化学反応により減少し、一方主流物質である B の測定 r.m.s. 値は増加することがわかる。

このような傾向は次のように考えることができる。本研究では、2 次の化学反応を考えているため、反応項は $\hat{\Gamma}_R = \Gamma_R/\Gamma_{R0}$ と $\hat{\Gamma}_B = \Gamma_B/\Gamma_{B0}$ の積に比例する。保存則 (2.10) を用いて、瞬時濃度積 $\hat{G}_{RB} = \hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B$ を書き直すと次のように表される。

$$\hat{G}_{RB} = \hat{\Gamma}_R \hat{\Gamma}_B = \hat{\Gamma}_R (1 - \hat{\Gamma}_S - \hat{\Gamma}_R) = \hat{\Gamma}_B (1 - \hat{\Gamma}_S - \hat{\Gamma}_B)$$

すなわち、 \hat{G}_{RB} は $\hat{\Gamma}_R$ あるいは $\hat{\Gamma}_B$ の 2 次関数となり図 2.23 のような分布を示す。本研究のような乱流噴流場では、ノズル出口付近を除いたほとんどの領域で、 $\hat{\Gamma}_R < \hat{\Gamma}_B$ となる。したがって、 $\hat{\Gamma}_R$ は $0 < \hat{\Gamma}_R < (1 - \hat{\Gamma}_S)/2$ (\hat{G}_{RB} は右上がりの領域) で変化し、 $\hat{\Gamma}_B$ は $(1 - \hat{\Gamma}_S)/2 < \hat{\Gamma}_B < 1 - \hat{\Gamma}_S$ (\hat{G}_{RB} は右下がりの領域) で変化することになる。すると物質 R の場合、瞬時濃度 Γ_R が大きいほど反応項は大きくなり、そのため波形の極大値付近が反応により小さくなり、結局物質 R の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応により減少する。逆に、物質 B の濃度が小さいほど反応項は大きくなり、波形の極小値付近がさらに小さくなるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は増加することになる。この様子は図 2.18 の瞬時濃度波形から容易に理解することができる。

図 2.22(c) の物質 S の r.m.s. 値については物質 R と B と同様、測定値、瞬間反応極限值ともに、中心軸から離れた位置で最大値を示す。特に、 $x/d = 20$ の断面における瞬間反応極限值（図中破線）の最大値が、中心軸上における値に比べて大きい。これは、この断面では瞬間反応極限の平均濃度（図 2.20(c)）の最大値が中心軸から離れた位置に現れることに対応している。

濃度確率密度関数

図 2.24 に各物質に対する濃度確率密度関数 (PDF) p_i の中心軸上変化を無反応極限の場合と比較して示す。なお、瞬間反応極限に関する PDF は図中には省略されているが、これはこの場合、 $\Gamma_R = 0$ あるいは $\Gamma_B = 0$ 、または $\Gamma_R = \Gamma_B = 0$ となり、 Γ_R と Γ_B の PDF は単純に濃度 0 にデルタ関数状のピークを持つ分布となるからである。

図から、反応物質 R と B の PDF は下流に行くにしたがって混合が進み、その幅が小さくなり、次第に尖った形になっていくことがわかる。物質 R の測定 PDF を無反応極限

の場合の PDF (図中破線) と比較すると、先の平均値と r.m.s. 値と同様に (図 2.19, 2.21 参照), 化学反応により平均値と r.m.s. 値が減少する様子がこの図からも読みとれる。一方、物質 B の PDF については、平均値は無反応極限の PDF (図中破線) に比べ小さくなるが、r.m.s. 値は大きくなる。また、物質 B については、歪み度が大きくなることもわかる。さらに、生成物質 S の PDF (図中点線) については、化学反応により物質が生成され、負の歪み度をもつことがわかる。

次に、図 2.25 は $x/d = 50$ の断面での各物質の PDF の半径方向変化を無反応極限に対する PDF と比較して示したものである。図より半値幅付近の $r/b_F = 0.9$ になると、いずれの濃度 PDF にも間欠性が現れるのがわかる。

さらに、中心軸上における代表的な 2 点 $x/d = 20, 50$ での、反応物質 R と B の結合確率密度関数 (結合 PDF) p_{RB} の等値線を図 2.26 に示す。図中の直線は無反応極限に対する結合 PDF を表している。下流に行くに従い混合が進み PDF が尖り、化学反応により結合 PDF が歪む様子がわかる。

歪み度

図 2.27 に各物質の濃度 PDF に対する歪み度 S_i の中心軸上変化を示す。図中には、無反応極限および瞬間反応極限に対する歪み度の変化も描かれている。物質 R の測定値 S_R (図中 ○ 印) については、負の値をとる傾向があり、平均値や r.m.s. 値と同様、反応による影響が顕著に現れないけれども、わずかに無反応極限值より値が大きくなる様子が見られる。一方、物質 B の測定値 S_B (図中 △ 印) は、全体的に正の値を取る傾向があり、化学反応により無反応極限 (図中一点鎖線) に比べて下流に行くほど大きくなっている。瞬間反応極限 (図中破線と二点鎖線) では、ほとんどの瞬時値がノズル付近で $\Gamma_B^\infty = 0$ 、ノズル下流で $\Gamma_R^\infty = 0$ となるため、その歪み度は大きくなっている。

物質 S の測定値 S_S (図中 □ 印) は全体的に負の値を取る傾向がある。また、瞬間反応極限 (図中点線) については $x/d = 20$ から減少し、 $x/d = 30$ 付近で極小値をとった後、徐々に増加する。このような傾向は、Sakai ら [135] の連続競争反応の実験における、第 1 反応 ($A + B \rightarrow R$, ここで A は 1-ナフトール, B, R は本実験と同じ物質である。またこの第 1 反応は瞬間反応に近いものである) の生成物 R の歪み度の変化でも得られている。生成物の歪み度は化学反応と乱流混合の拡散効果のバランスの影響を強く受け、化学反応による生成が乱流混合による拡散効果に比べて優勢な場合歪み度は小さくなり、逆の場合歪み度は大きくなると考えられる [135] ので、今回の場合も生成物 S の瞬間反応極限に対して、 $x/d < 30$ の化学反応生成が優勢な領域と、 $x/d > 30$ の乱流混合の効果が優勢な領域を分けることができる。

次に、図 2.28(a), (b), (c) に反応物質 R, B および生成物質 S に対して、歪み度の半径

方向分布をそれぞれ示す。ただし、反応物質 R と B については測定値と無反応極限値のみ示し、生成物質 S に対しては測定値と瞬間反応極限値のみ示す。図 2.28(a), (b) から、先の図 2.27 と同様、物質 R に対してはあまり顕著な反応の影響が見られないが、物質 B に対しては化学反応により、無反応極限値よりも大きな値をとることがわかる。また物質 S については、 $x/d = 20$ の断面で瞬間反応極限の分布が中心軸より外側で極小値をとることが注目される。これは図 2.20 (c) で平均値がピークをとる位置に対応していると考えられる。

濃度相関

ここでは、反応物質 R と B の濃度相関係数 $C_{RB} = \overline{\gamma_R \gamma_B} / (\overline{\gamma_R} \overline{\gamma_B})$ 、および濃度相関を平均濃度で無次元化した混合度 $\alpha = \overline{\gamma_R \gamma_B} / (\overline{\gamma_R} \overline{\gamma_B})$ の結果を示す。混合度は、その名の通り物質 R と B の混合の度合いを表し、 $-1 \leq \alpha \leq 0$ の範囲の値を取り、両物質が完全に分離しているとき $\alpha = -1$ 、完全に混合しているとき $\alpha = 0$ となる [22]。

図 2.29 は濃度相関係数と混合度の中心軸上変化を無反応極限値の変化とともに示したものである。無反応の場合、厳密に変動濃度が $\gamma_R / \Gamma_{R0} = -\gamma_B / \Gamma_{B0}$ となるため、 $C_{RB} = -1$ である。図には無反応極限に対する濃度相関係数が実線で示されている。図より、無反応極限値は多少の誤差（これは測定誤差である）はあるがほぼ $C_{RB} = -1$ の一定値をとっていることがわかる。一方、測定値（図中○印）は無反応極限値と比べて、化学反応の効果により下流に行くほど大きくなることがわかる。また混合度は、無反応極限（図中破線）では、下流に行くにしたがって混合が進むため徐々に大きくなる。測定された混合度（図中△印）は、下流に行くほど無反応極限値に比べて小さくなる。

本実験の測定範囲で、混合度は $-0.015 < \alpha < -0.075$ の値を示す。これは、Bennani ら [12] による格子乱流中の実験の $\alpha = -0.7$ や、Komori ら [14] による格子乱流中の混合層の実験の $-0.8 < \alpha < -0.7$ と比べると、非常に 0 に近い値である。この理由の 1 つは、乱流噴流場では強いせん断のため混合が速く進むことが考えられる。

図 2.30 は混合度の半径方向分布を無反応極限値と比較して示したものである。この図からも、混合度が無反応極限値に比べて小さくなることがわかる。

2.6 結言

基本的なせん断流として軸対称乱流噴流を選び、2 次の化学反応 ($R + B \rightarrow S$) が乱流拡散場に与える影響を明らかにすることを目的として実験的研究を行った。本章では、まず本反応性噴流拡散場に保存スカラー理論を適用した。次に実験により噴流速度場の基本的性質を調べた。さらに、反応物質 R と B および生成物質 S の瞬時濃度を同時測定し

た（ただし、物質 R, S は直接測定、物質 B は保存則から間接測定された）。本章における主な結論は以下の通りである。

- (1) 速度場の測定結果より、本噴流は噴出 Reynolds 数が約 2600 と多少小さいものの、平均速度、速度変動 r.m.s. 値ともに標準的な軸対称乱流噴流と同様の特性をもつことを確認した。
- (2) 保存スカラー理論を用いて、反応場に対する測定から得られた混合分率の各種統計量は、無反応場に対するデータとよく一致し、保存スカラー理論の仮定が成り立つことを確認した。したがって、本濃度測定システムは反応濃度場の研究に対しても有効である。
- (3) 各物質の平均濃度は無反応極限值と瞬間反応極限值の間に入るが、Damköhler 数が比較的小さいため、全体的に無反応極限值に近い分布を示す。
- (4) 噴流物質 R の濃度変動 r.m.s. 値は、無反応極限值と比べると、化学反応作用により減少する。逆に、主流物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応作用により増加する。
- (5) 反応物質 R と B の PDF の歪み度は、無反応極限の場合に比べ、化学反応により増加する。
- (6) 無反応極限の場合、混合度は全体的に負の小さな値を示すが、下流に行くにしたがって徐々に 0 に近づく。一方、化学反応がある場合、下流に行くほど無反応極限よりも小さな値をとる。

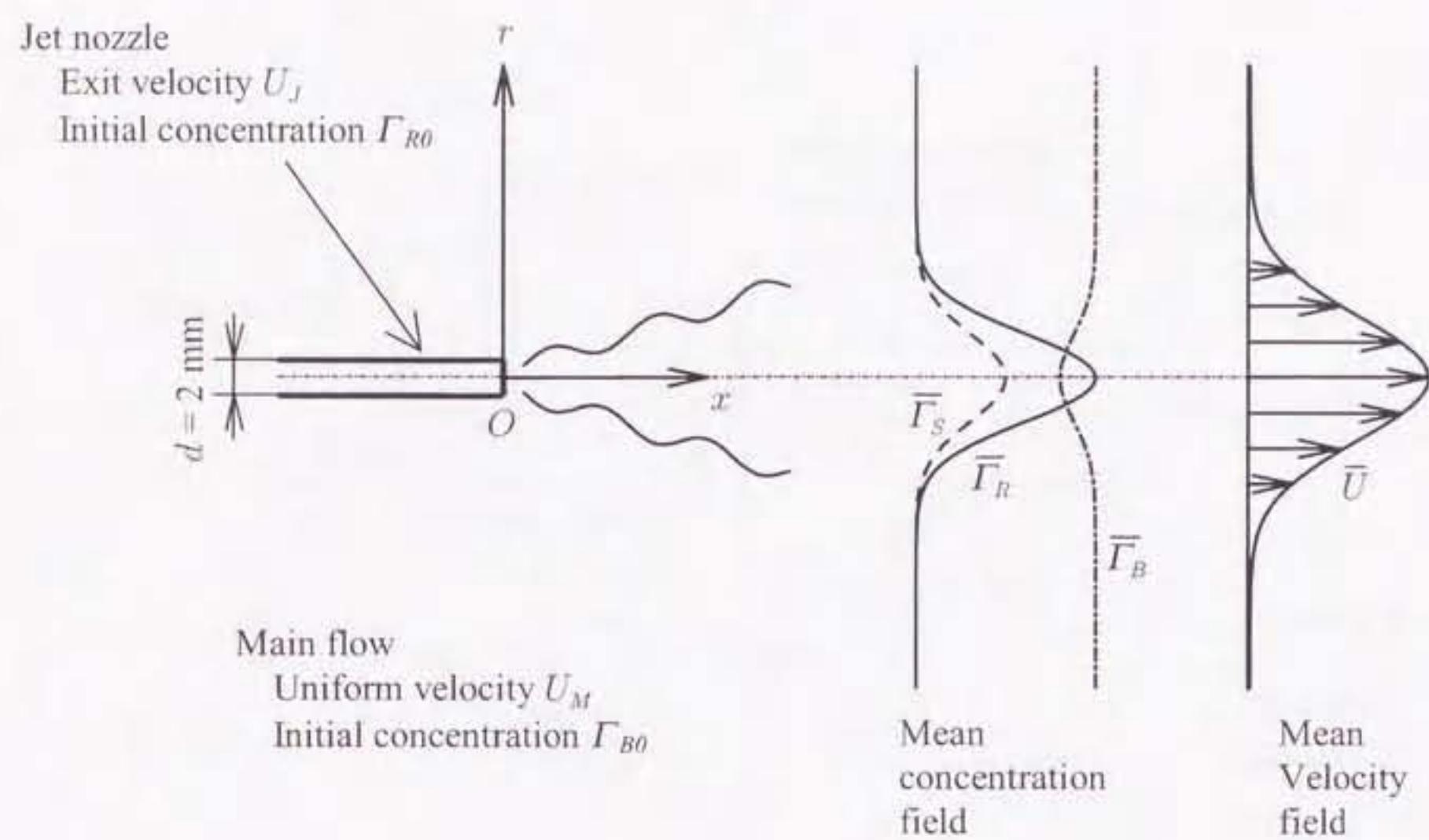


図 2.1 Schematic diagram of the turbulent reacting jet.

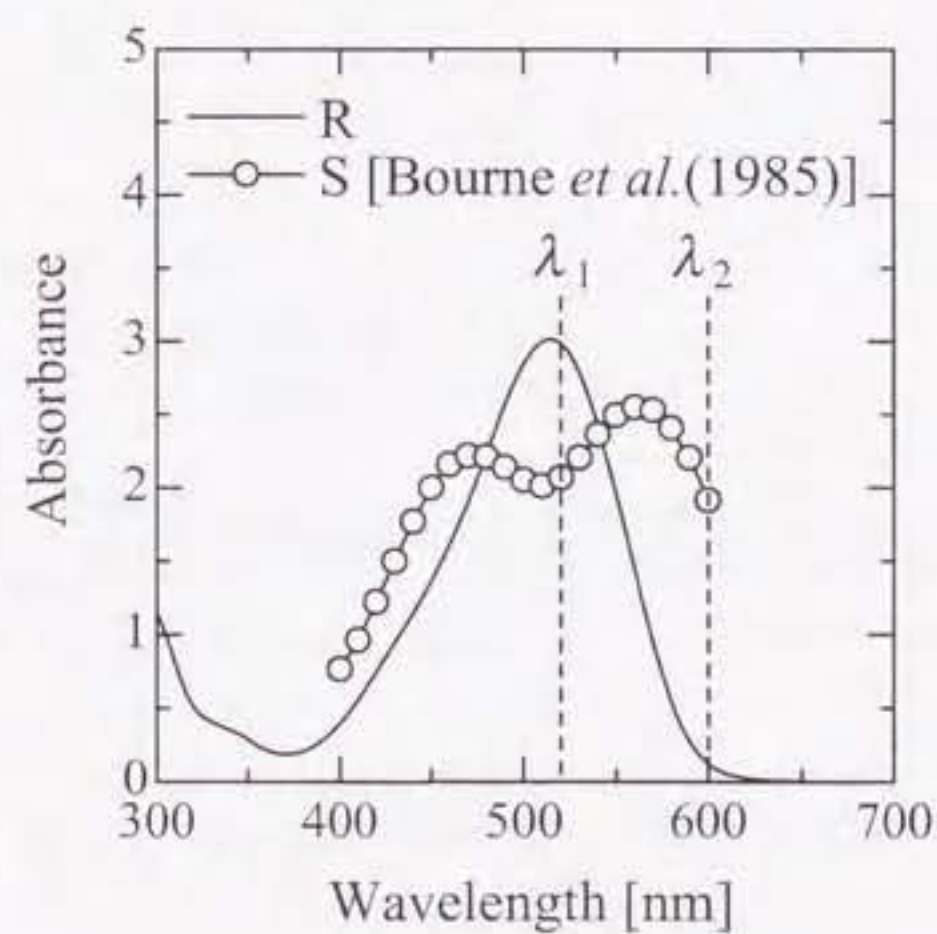


図 2.2 Absorption spectra of monoazo dye(R) and bisazo dye(S).

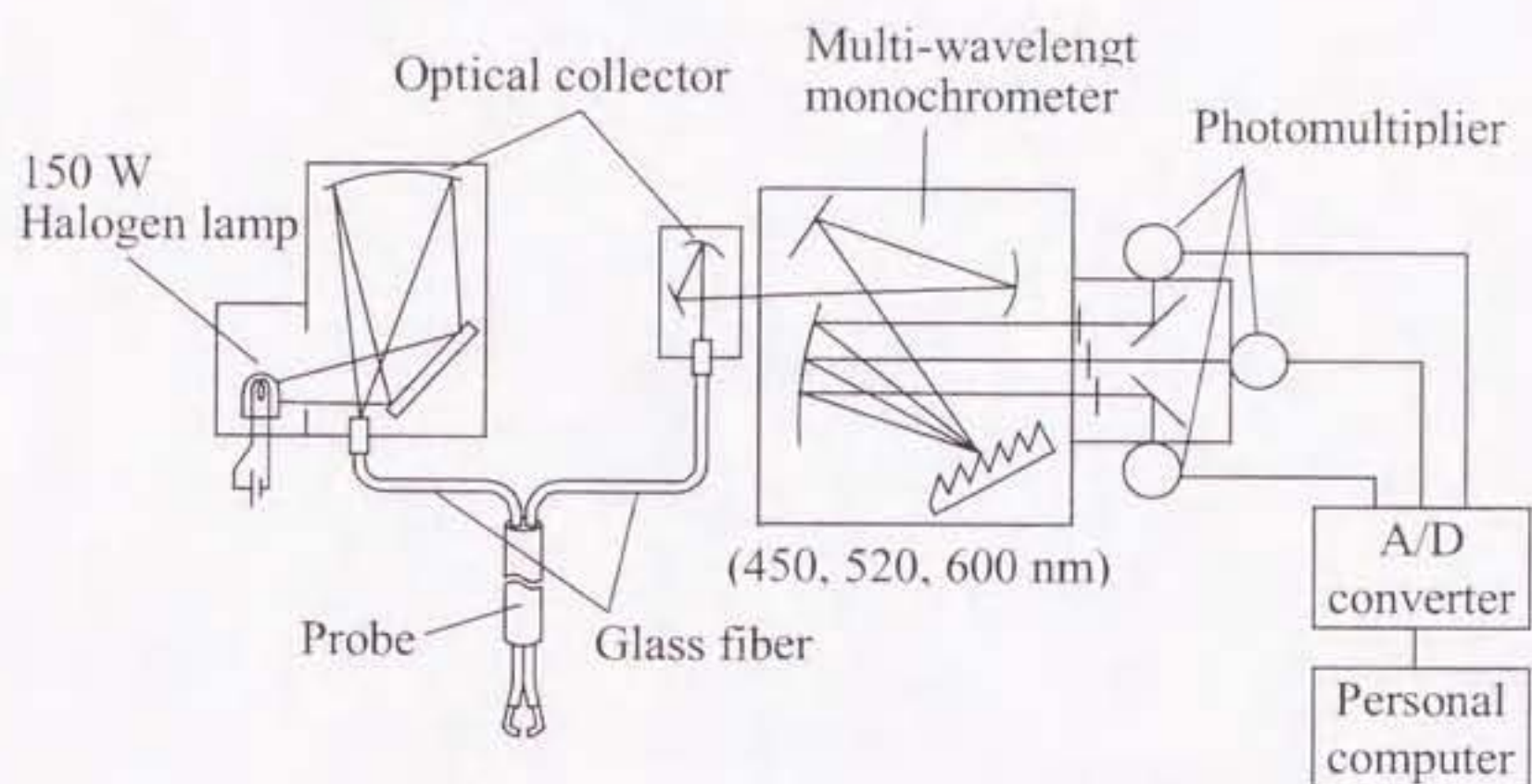


図 2.3 Schematic diagram of measuring system.

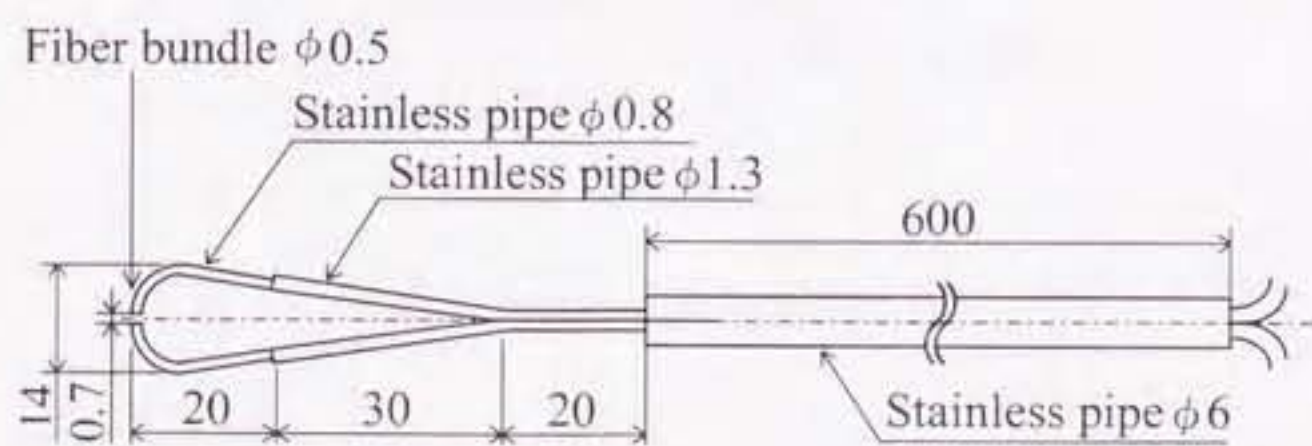


図 2.4 Schematic sketch of light probe.

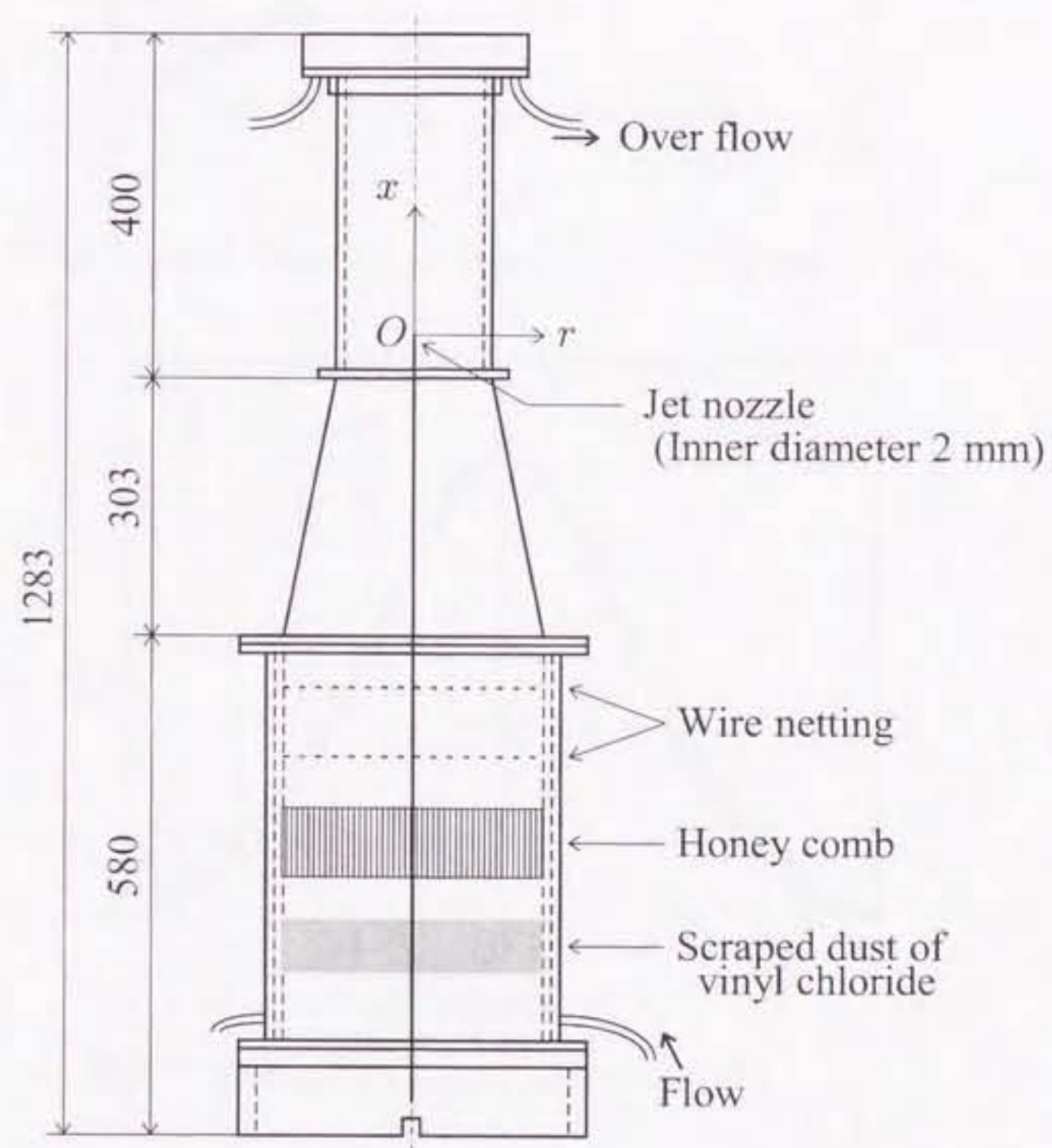


図 2.5 Chemical reactor.

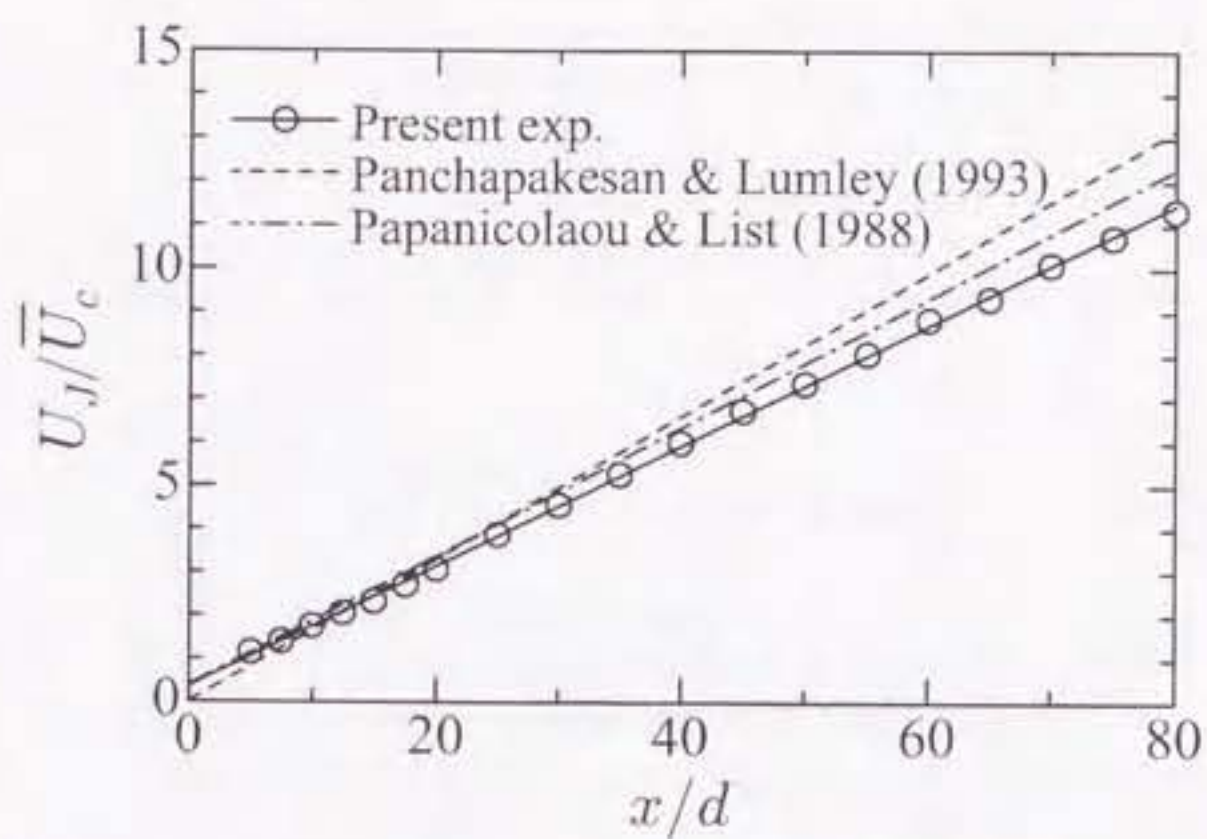


図 2.6 Downstream variation of mean velocity on the jet axis.

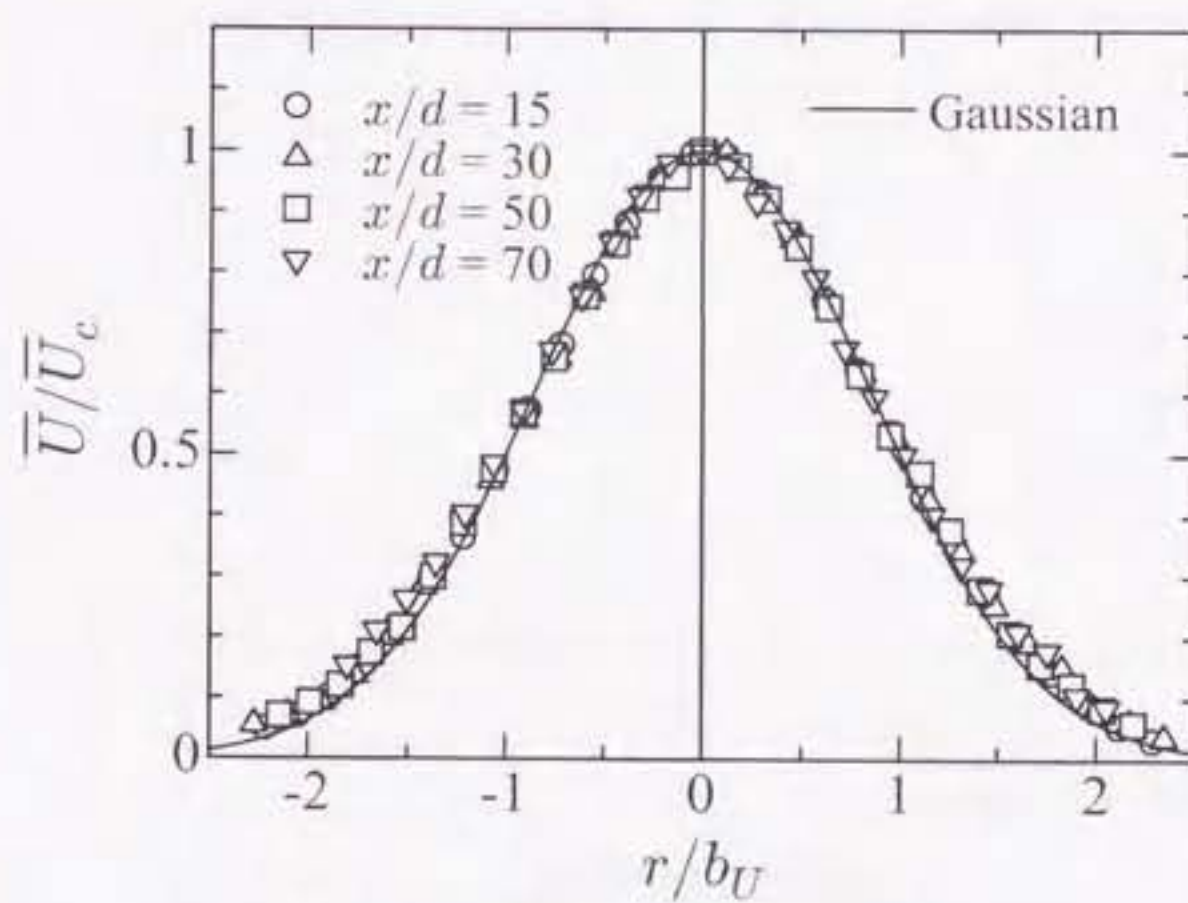


図 2.7 Radial profiles of mean velocity.

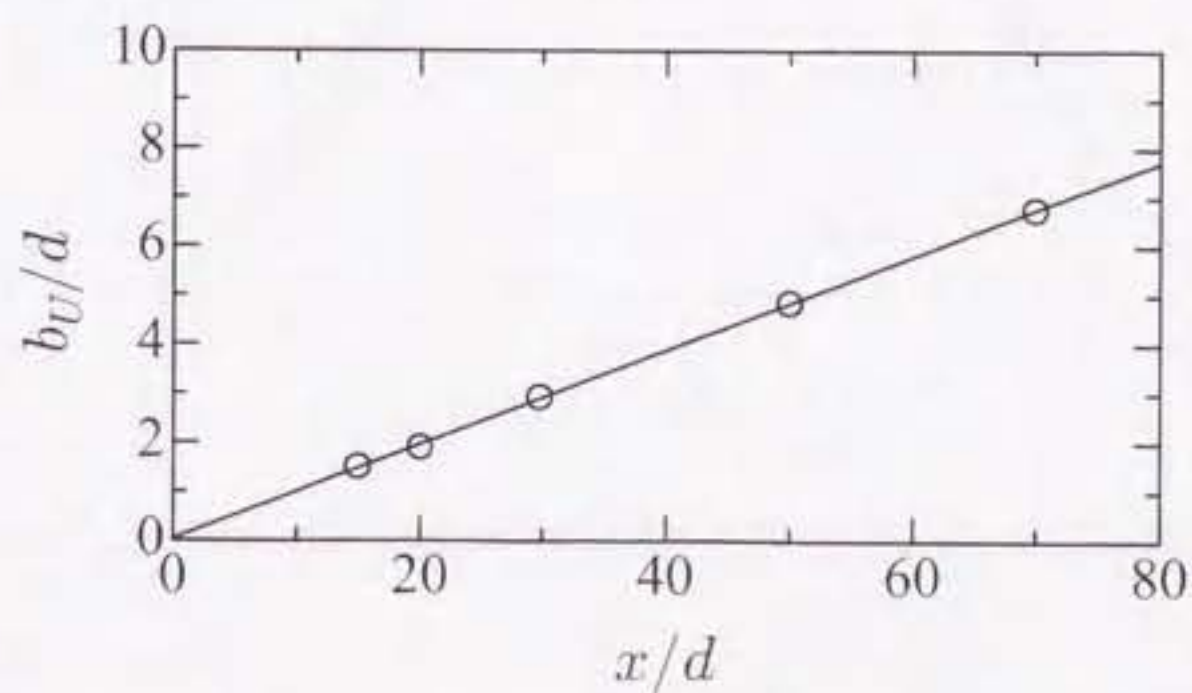


図 2.8 Downstream variation of half-width of mean velocity.

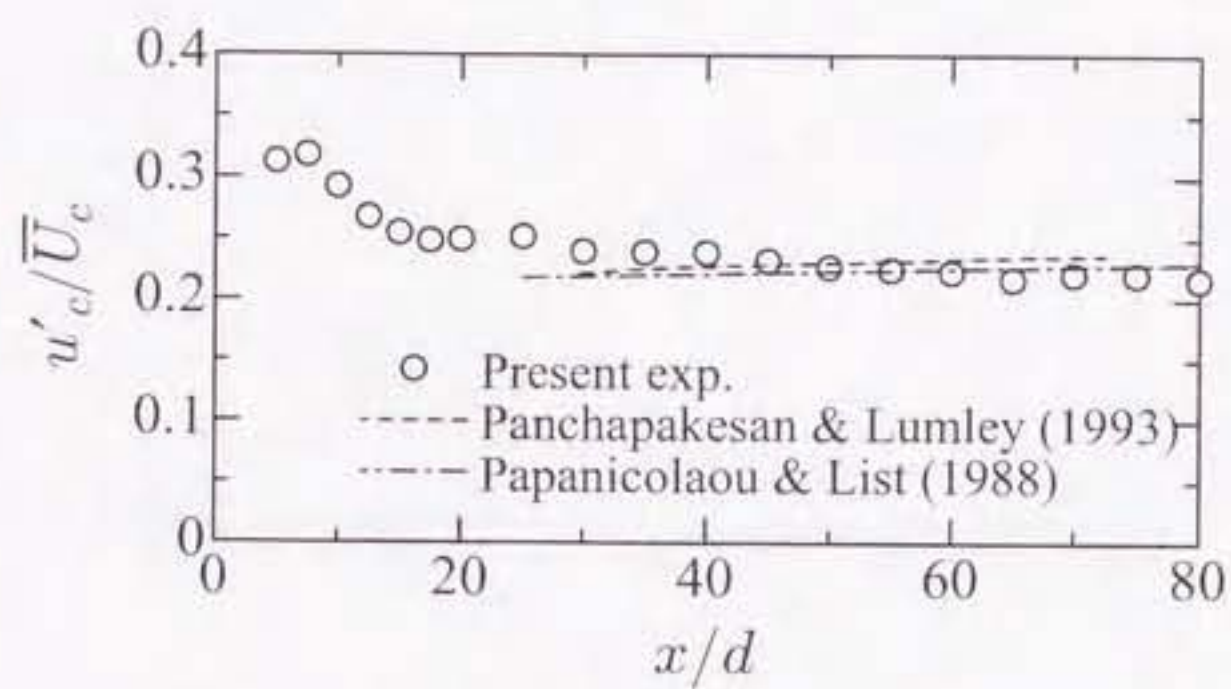


図 2.9 Downstream variation of relative intensity of velocity on the jet axis.

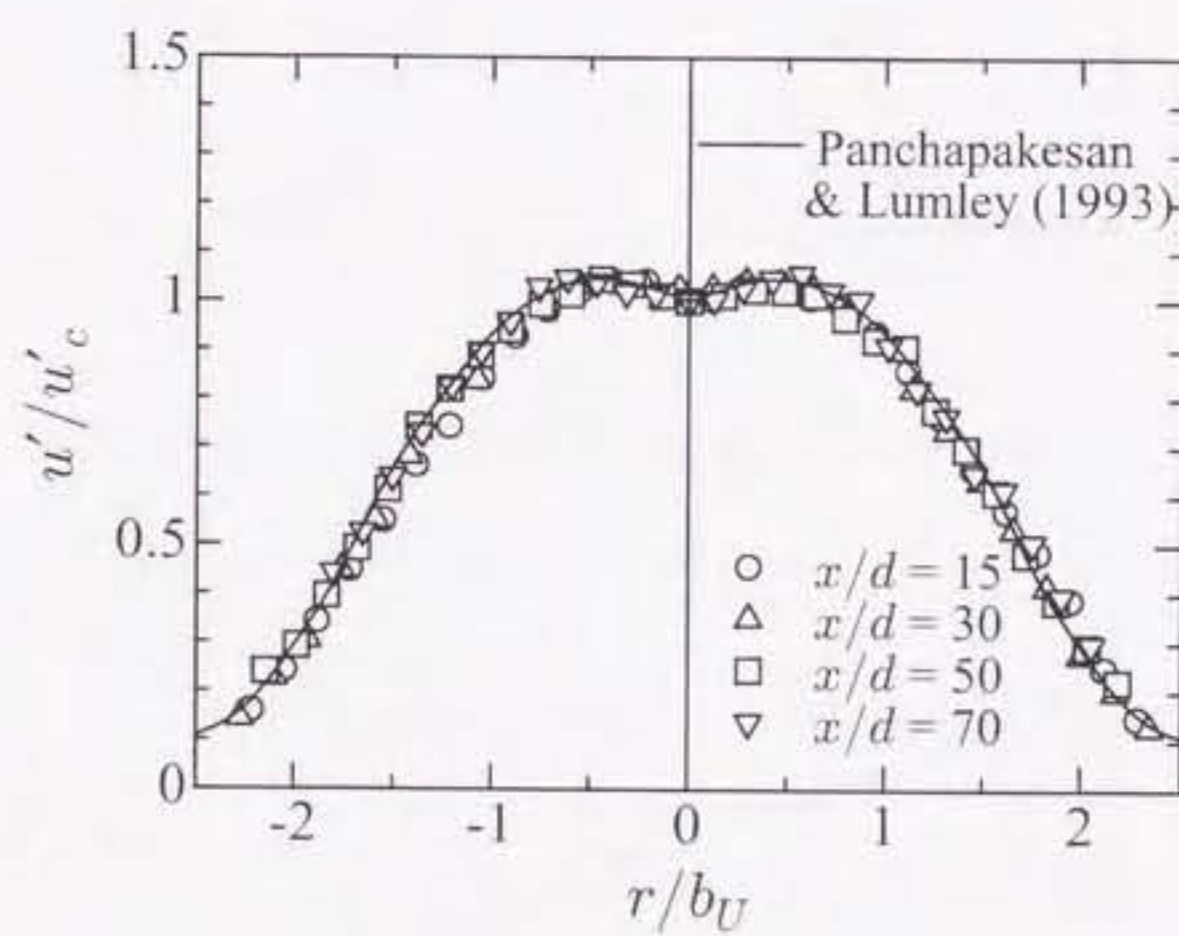


図 2.10 Radial profiles of velocity fluctuation r.m.s. value.

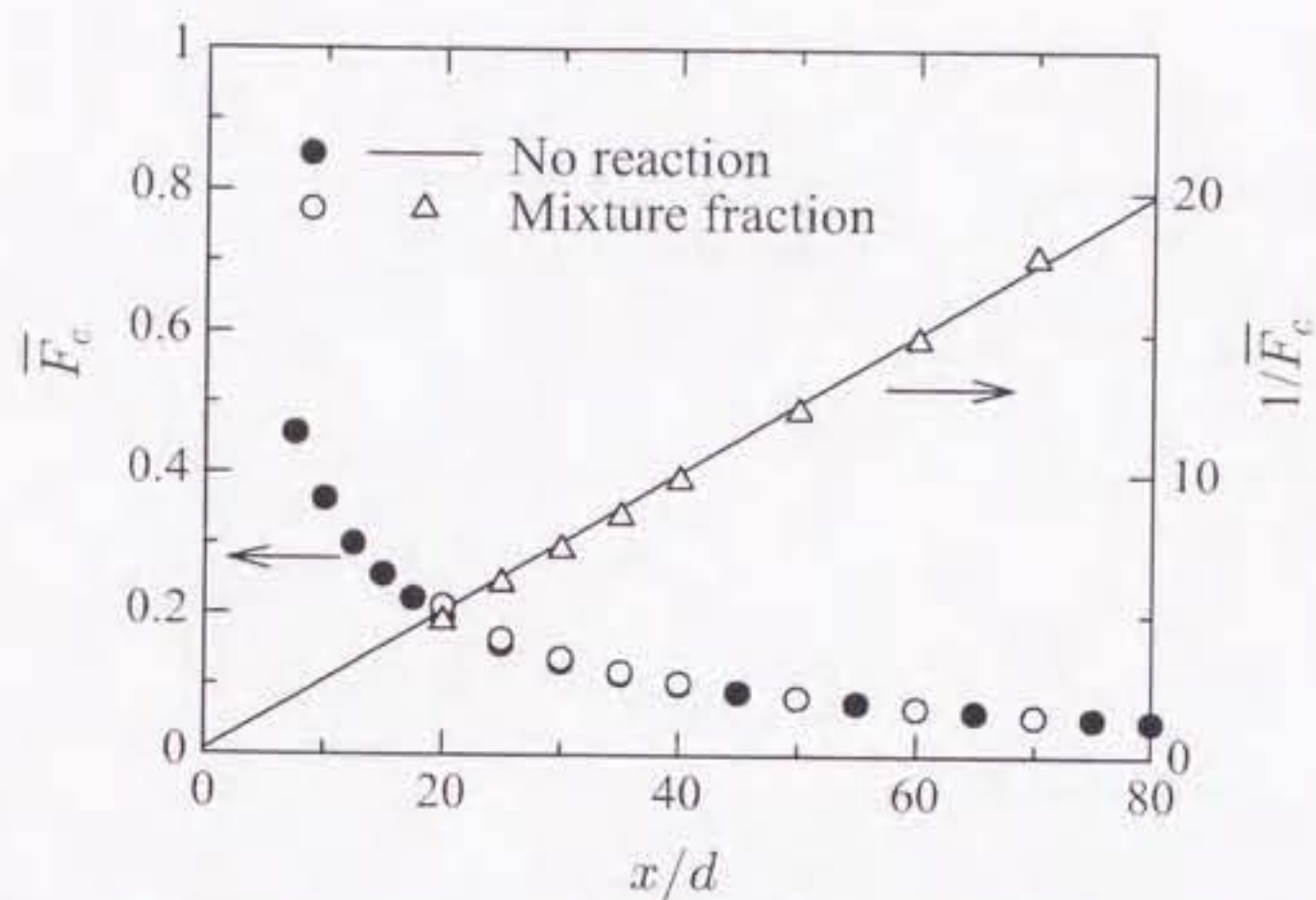


図 2.11 Downstream variation of mean mixture fraction on the jet axis.

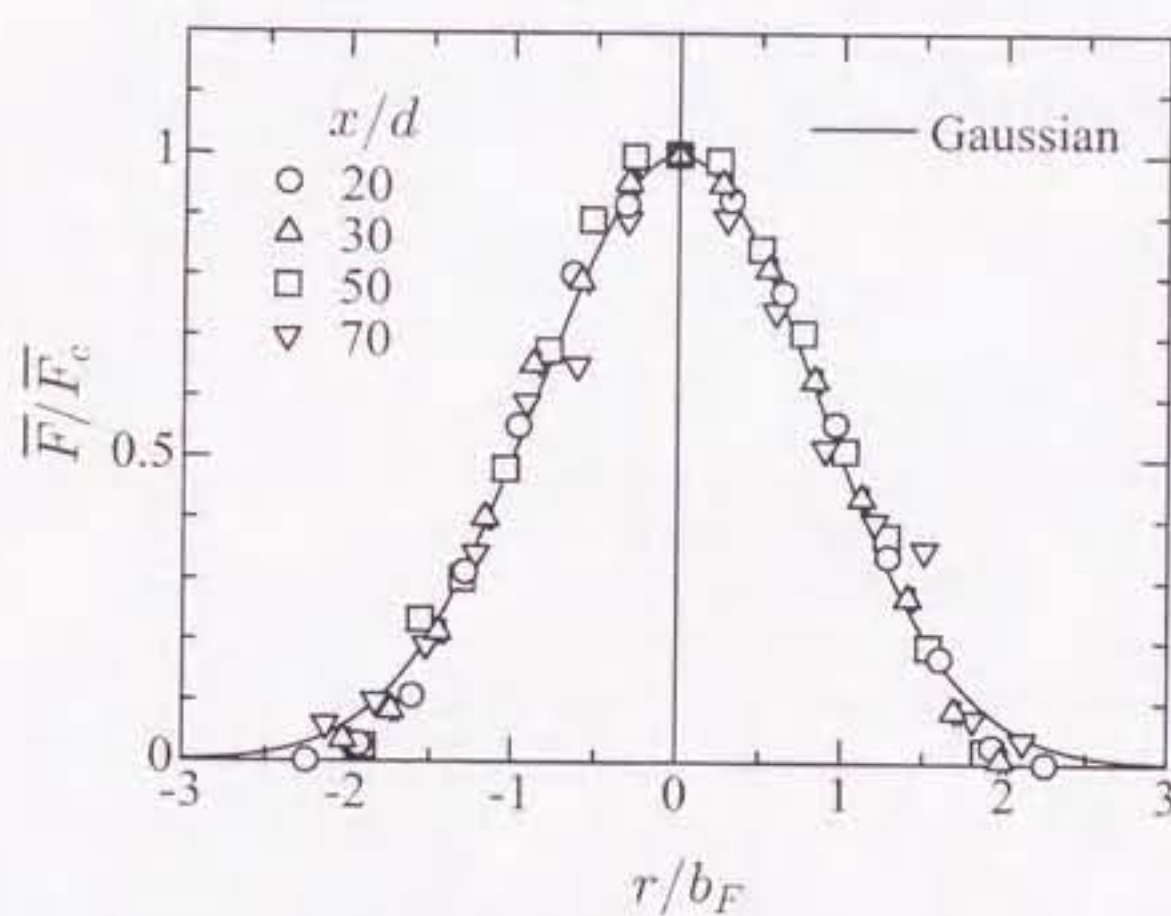


図 2.12 Radial profiles of mean mixture fraction.

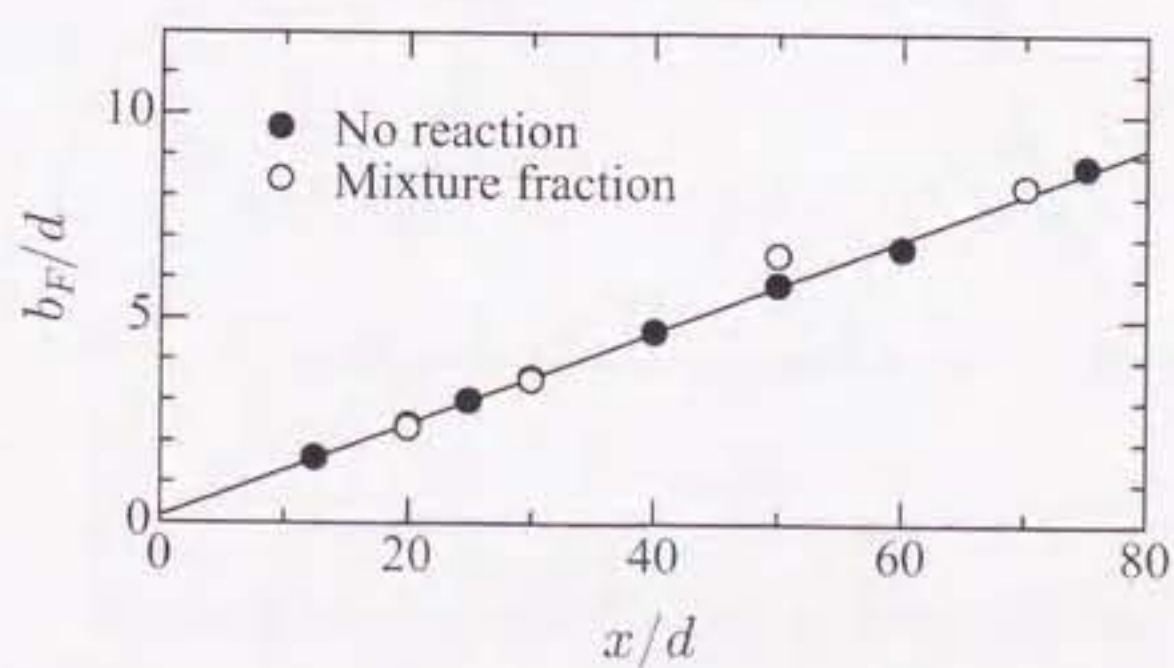


図 2.13 Downstream variation of half-width of mean mixture fraction.

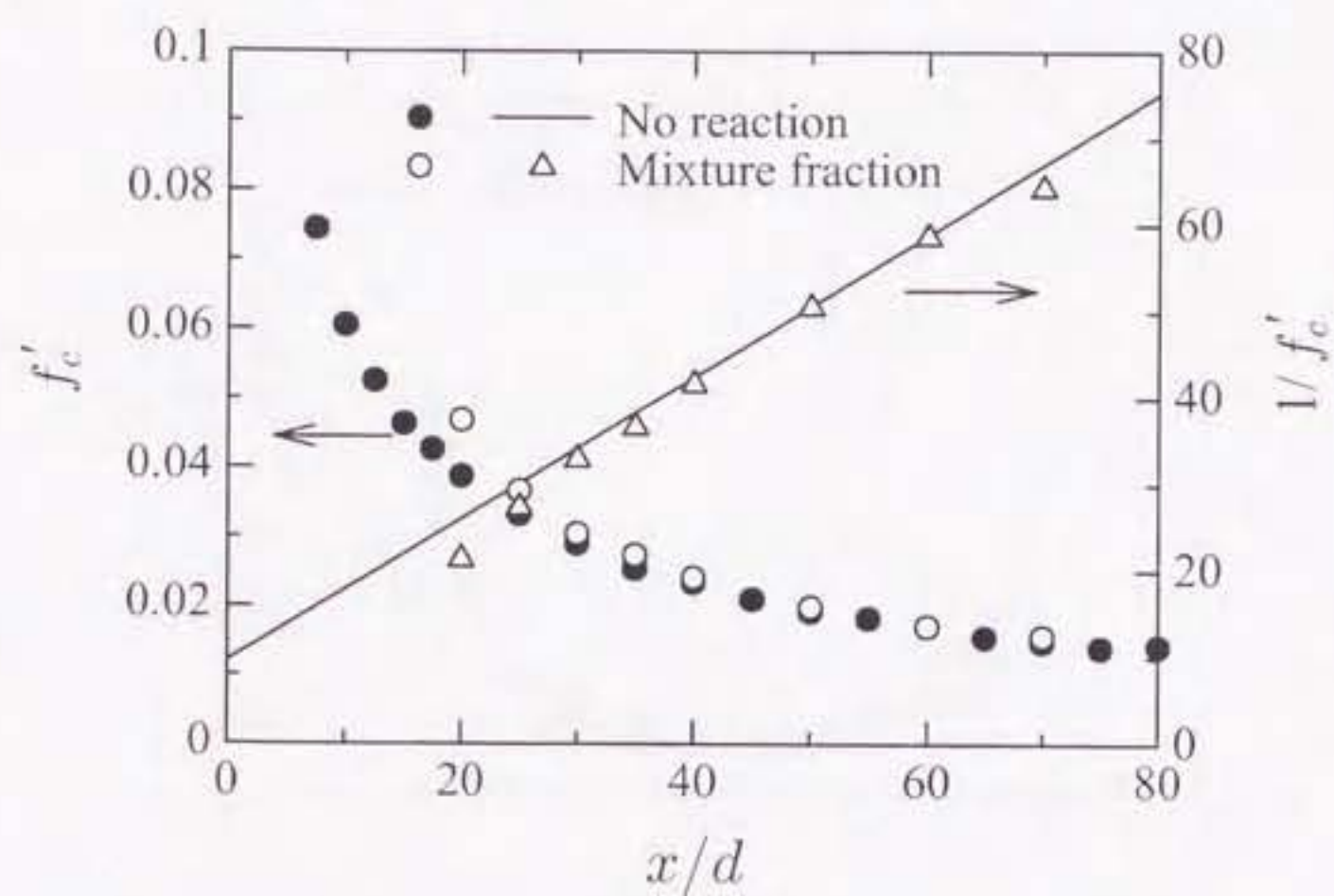


図 2.14 Downstream variation of r.m.s. mixture fraction.

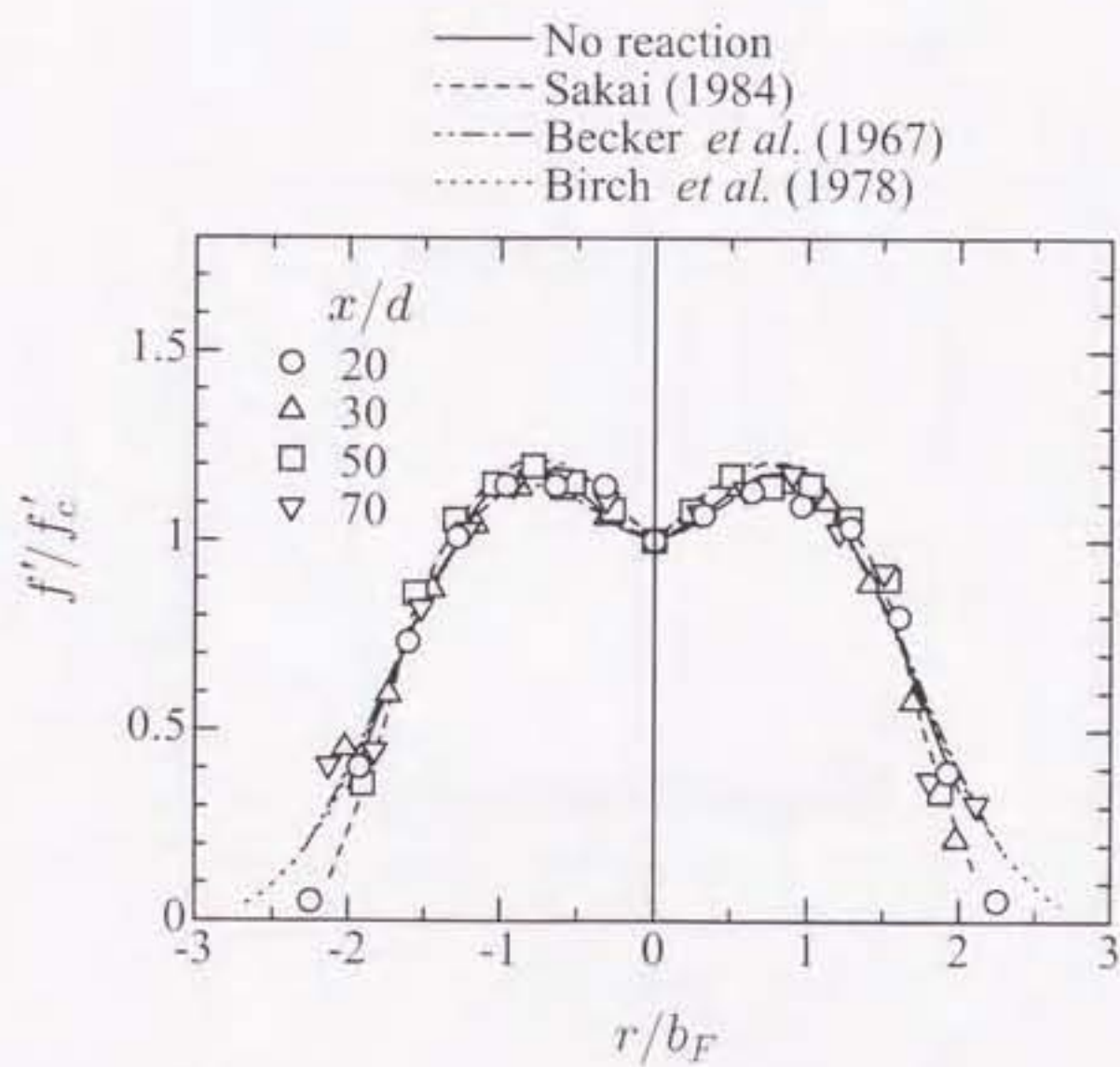


図 2.15 Radial profile of r.m.s. mixture fraction.

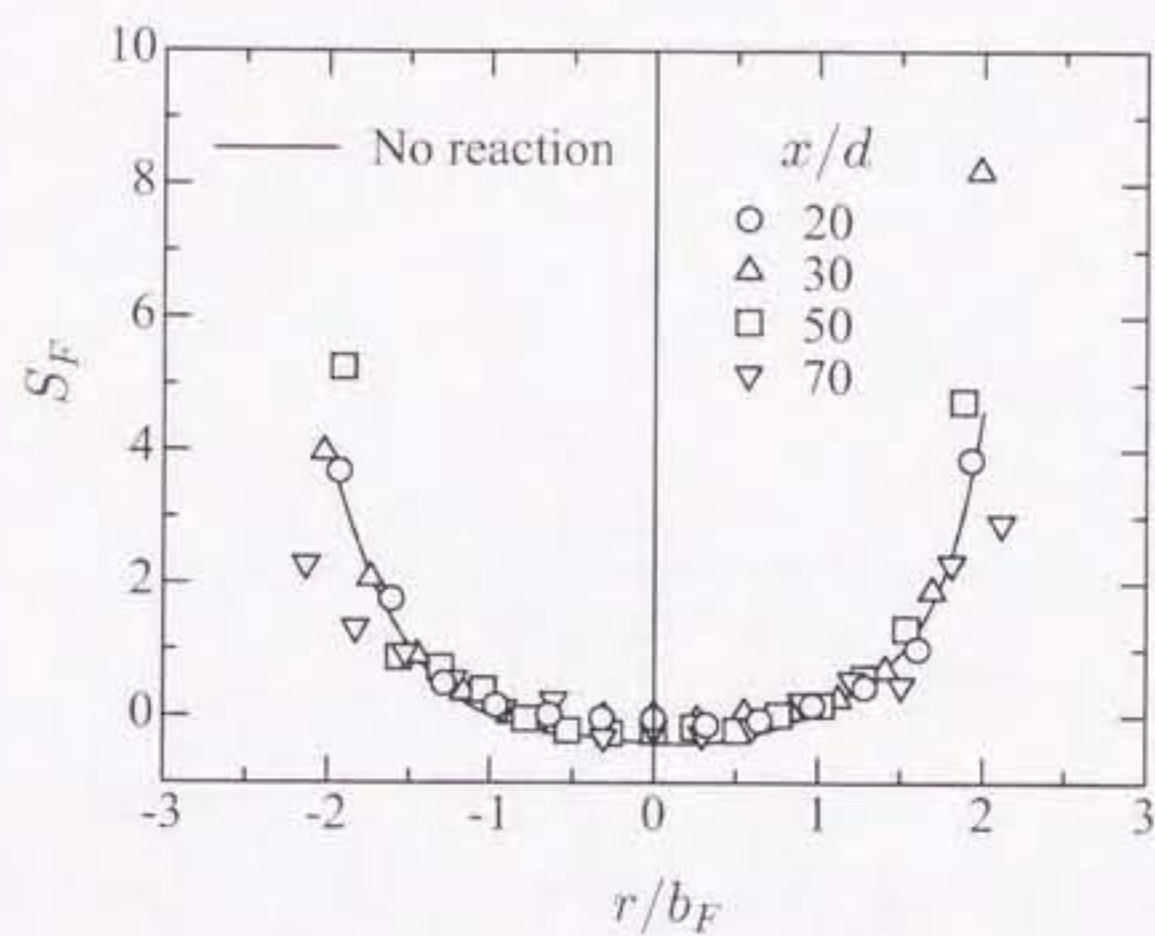


図 2.16 Radial profile of skewness of mixture fraction.

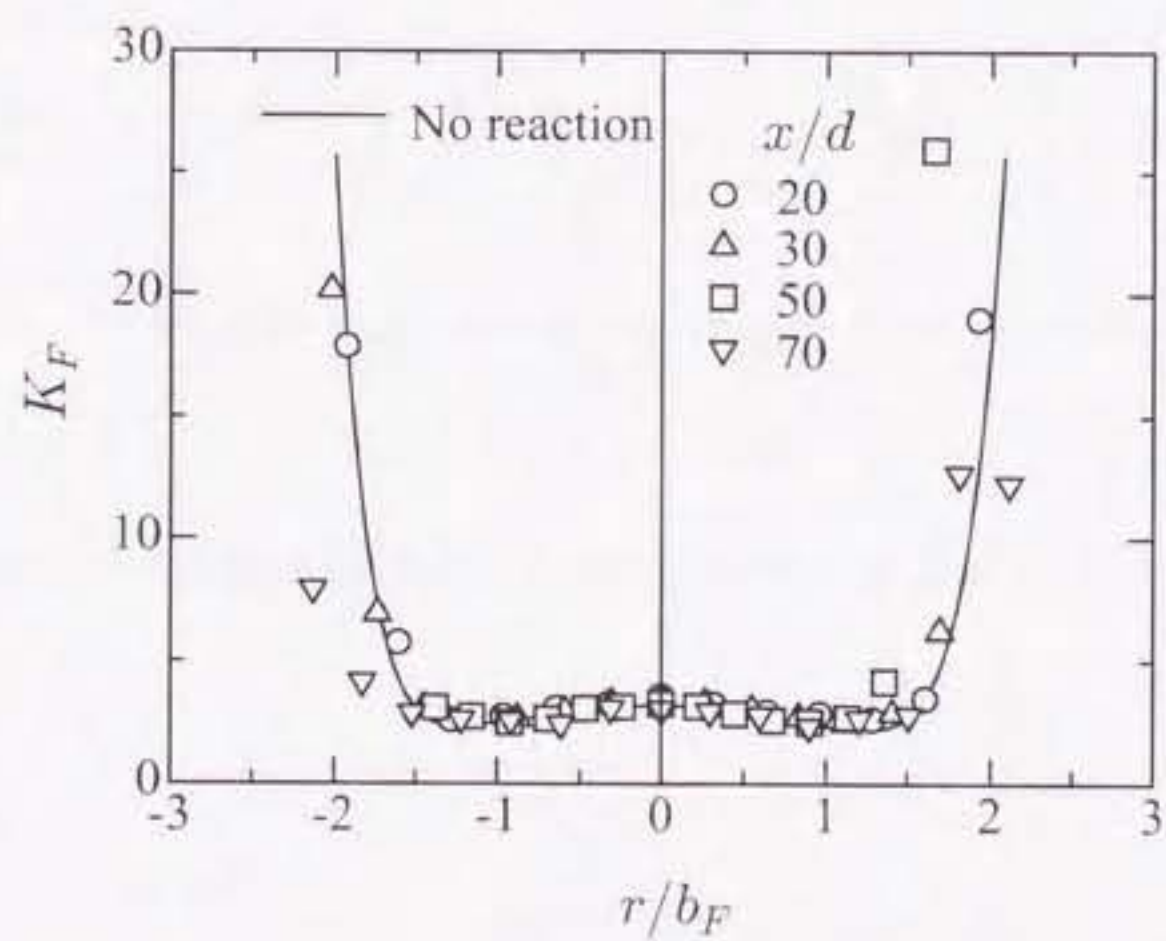
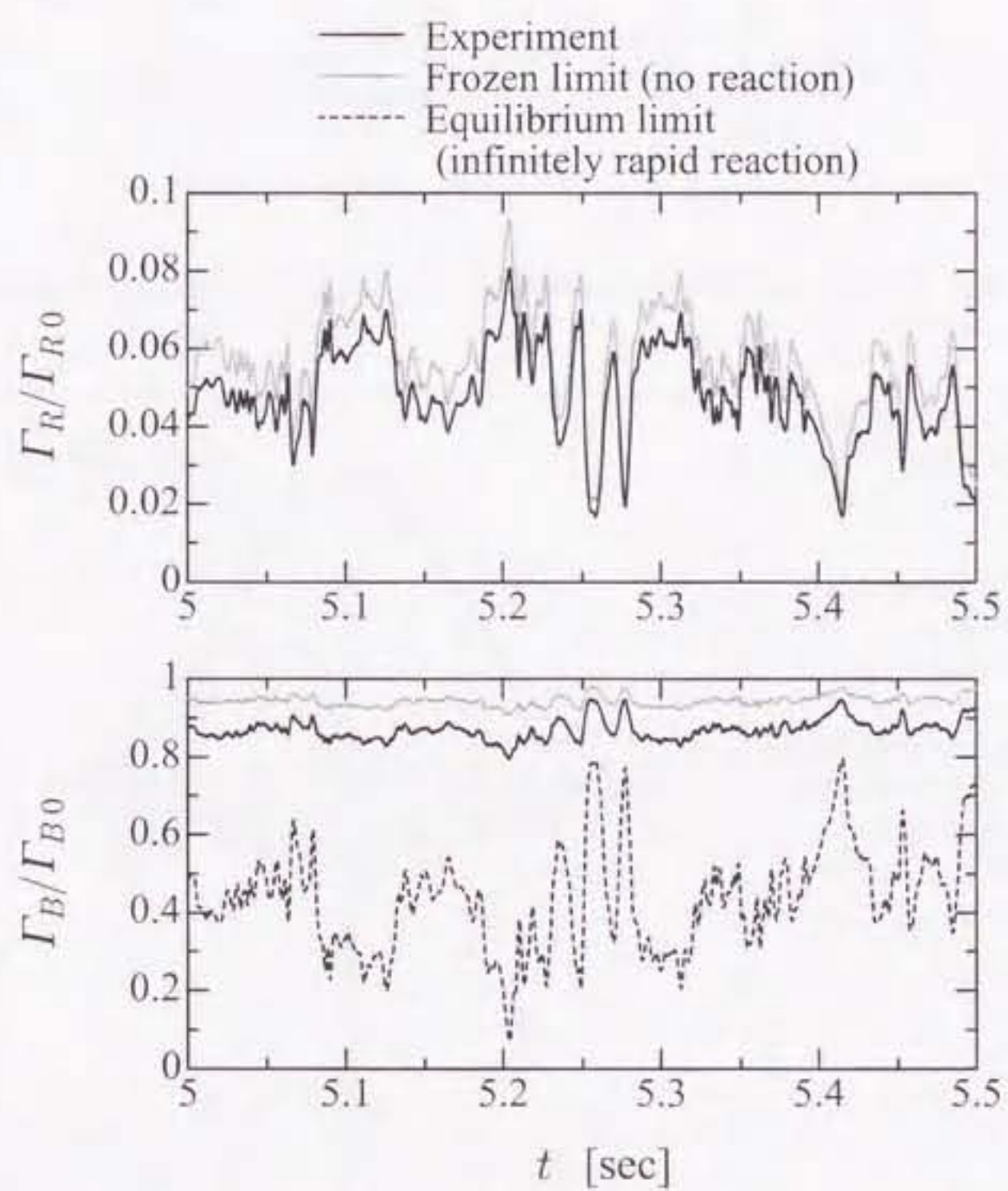


図 2.17 Radial profile of kurtosis of mixture fraction.

図 2.18 Example of instantaneous concentration on the jet axis ($x/d = 70$).

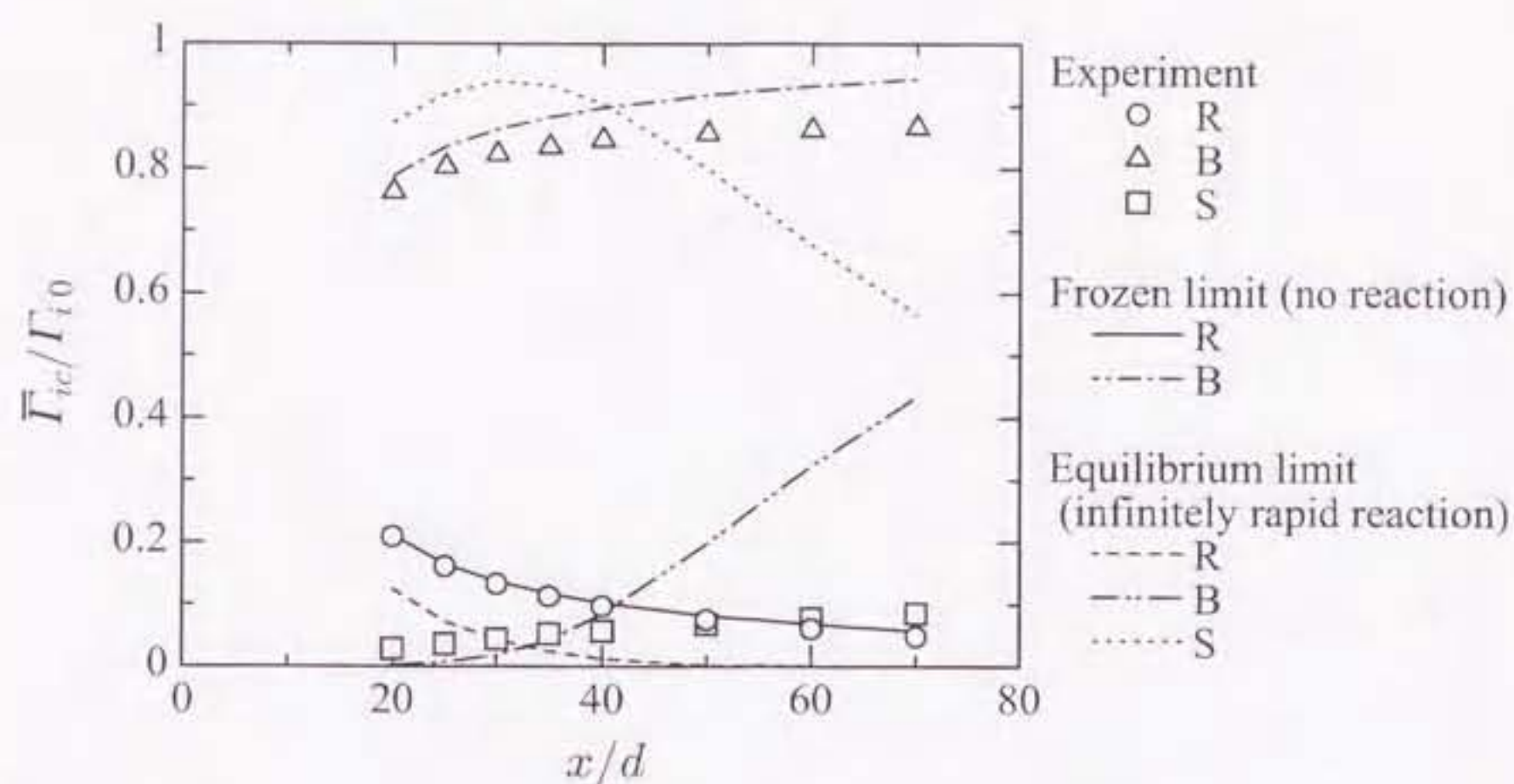


図 2.19 Downstream variation of the mean concentration on the jet axis.

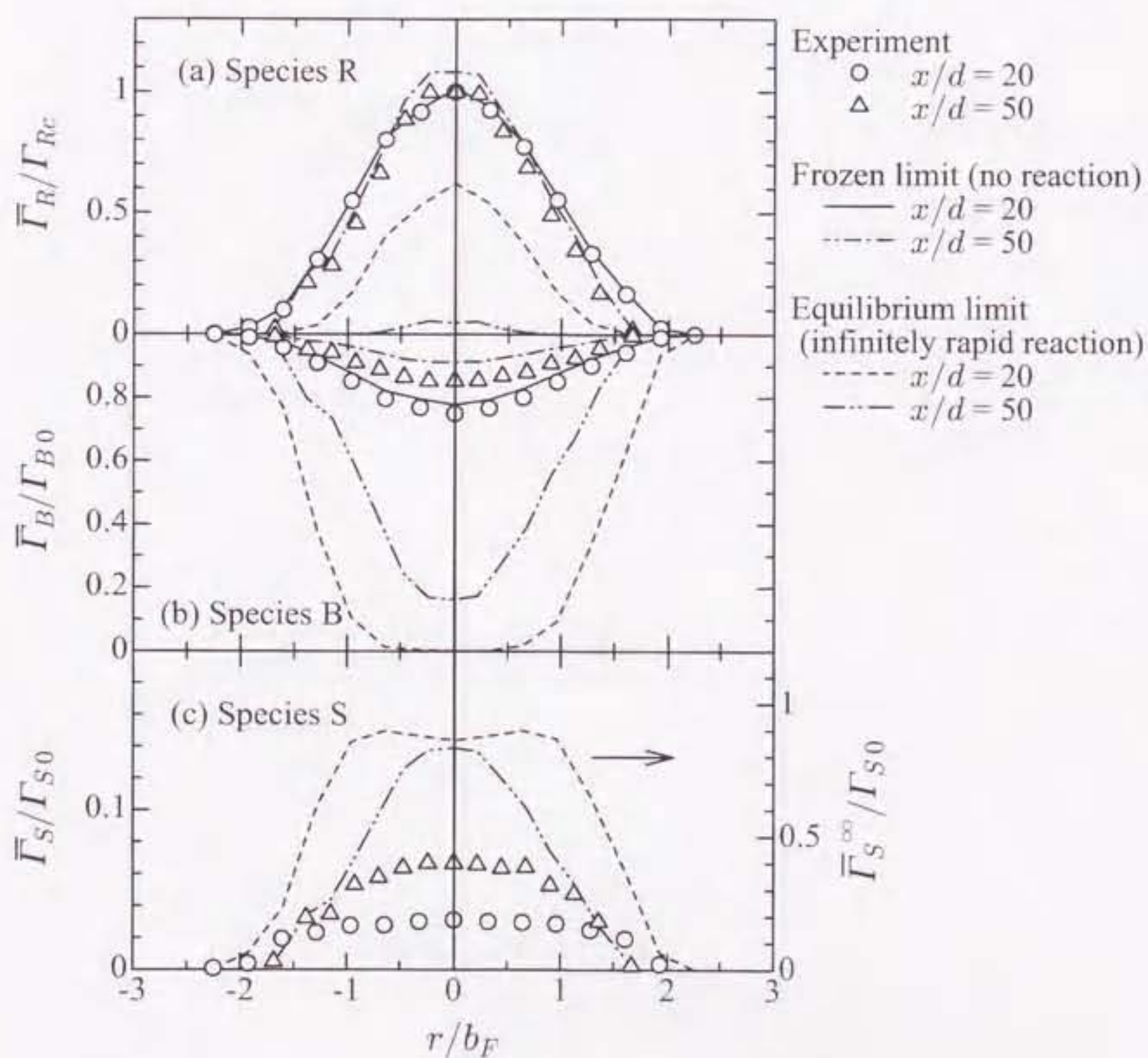


図 2.20 Radial profiles of the mean concentrations.

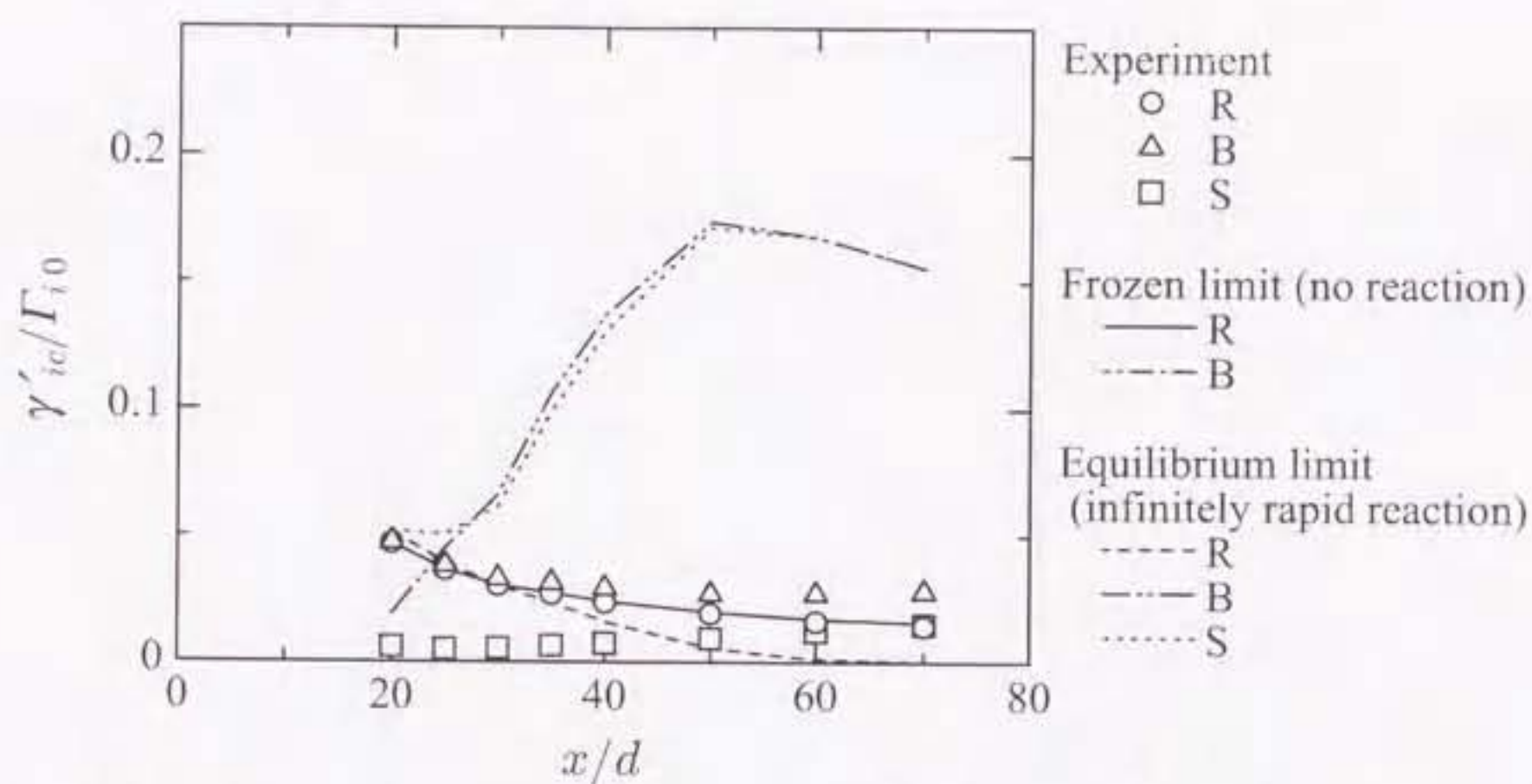


図 2.21 Downstream variation of the concentration fluctuation r.m.s. value on the jet axis.

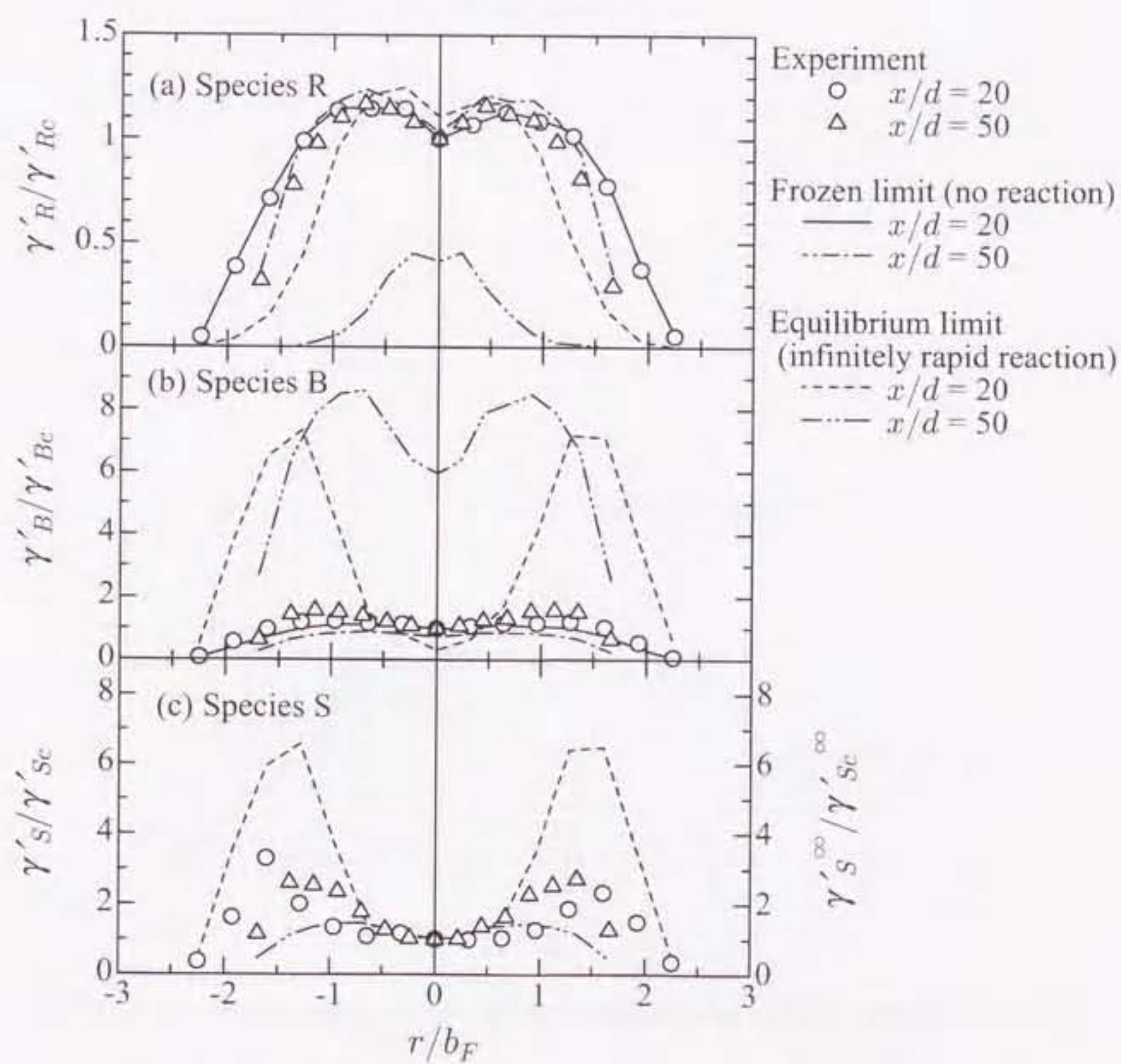


図 2.22 Radial profiles of the concentration fluctuation r.m.s. value.

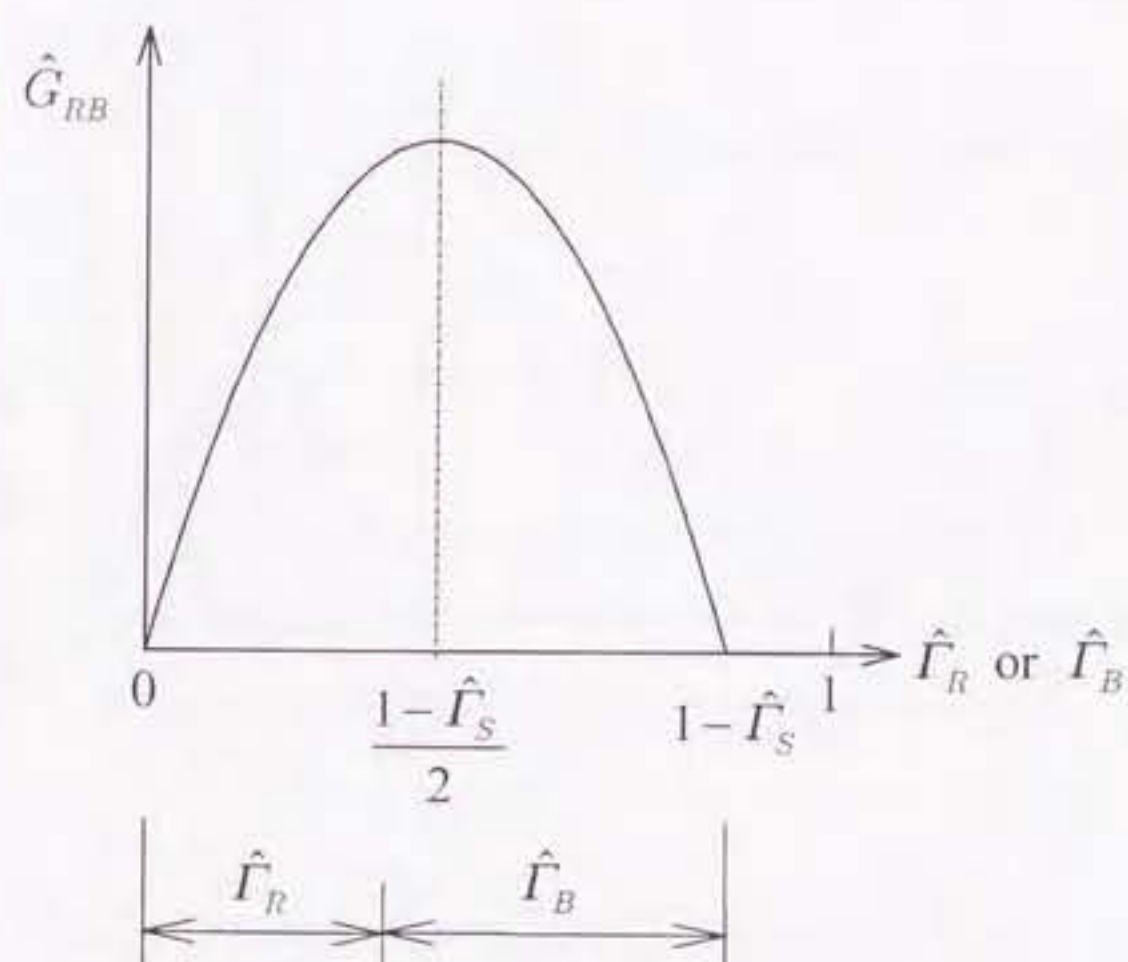


図 2.23 The profile of concentration product $\hat{G}_{RB} = \hat{G}_R \hat{G}_B$.

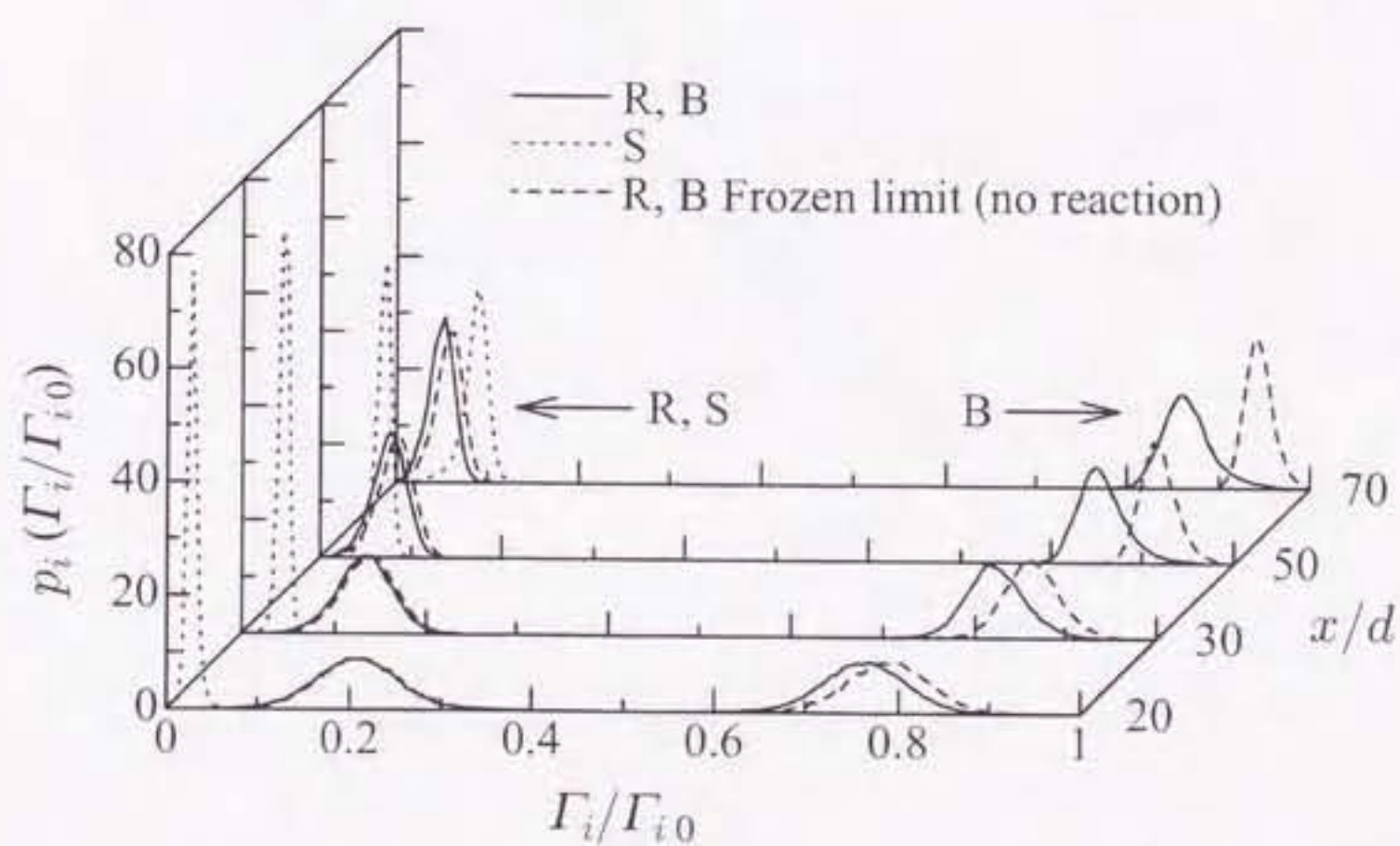


図 2.24 Downstream changes of the concentration PDF on the jet axis.

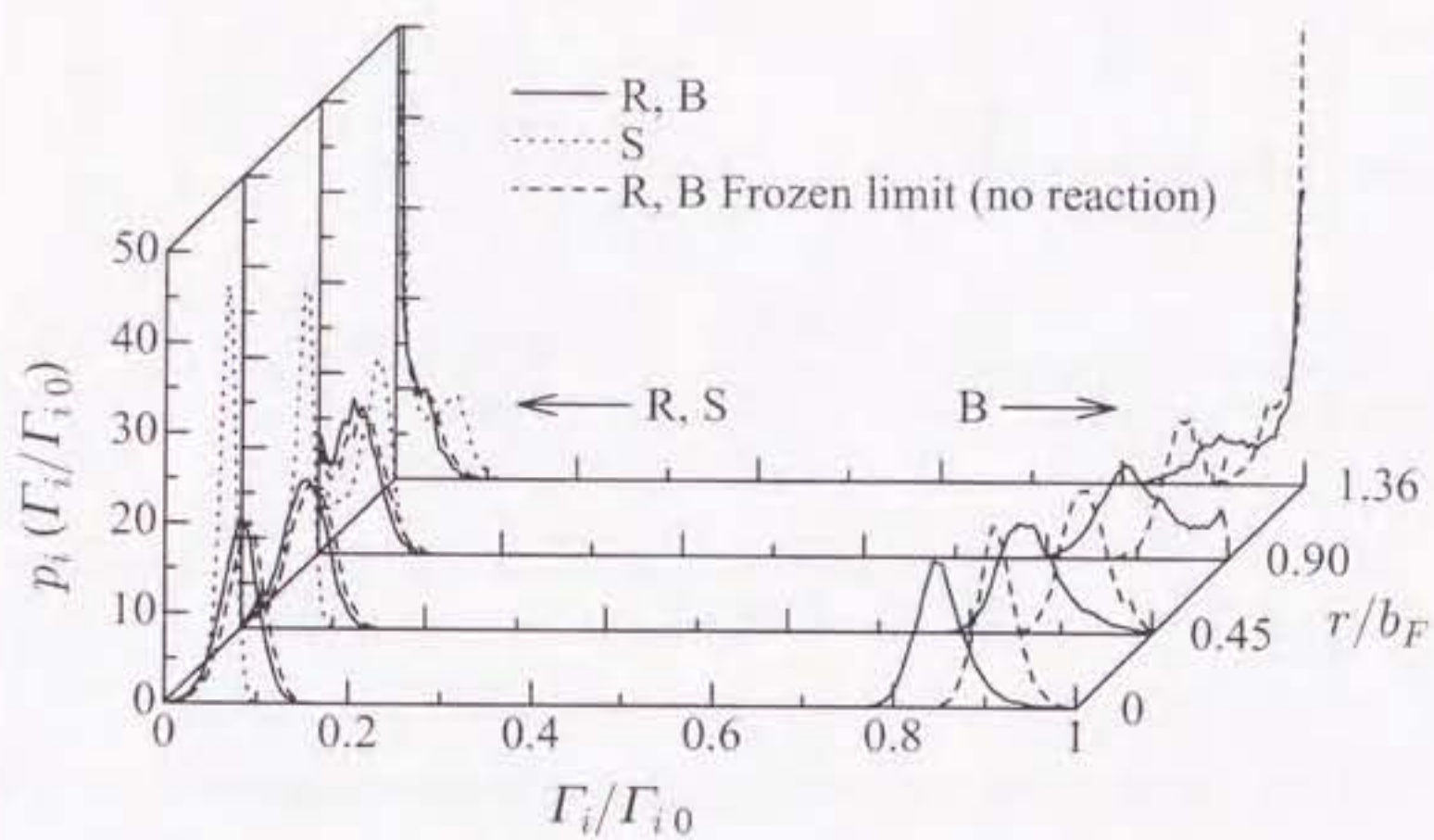


図 2.25 Radial changes of the concentration PDF.

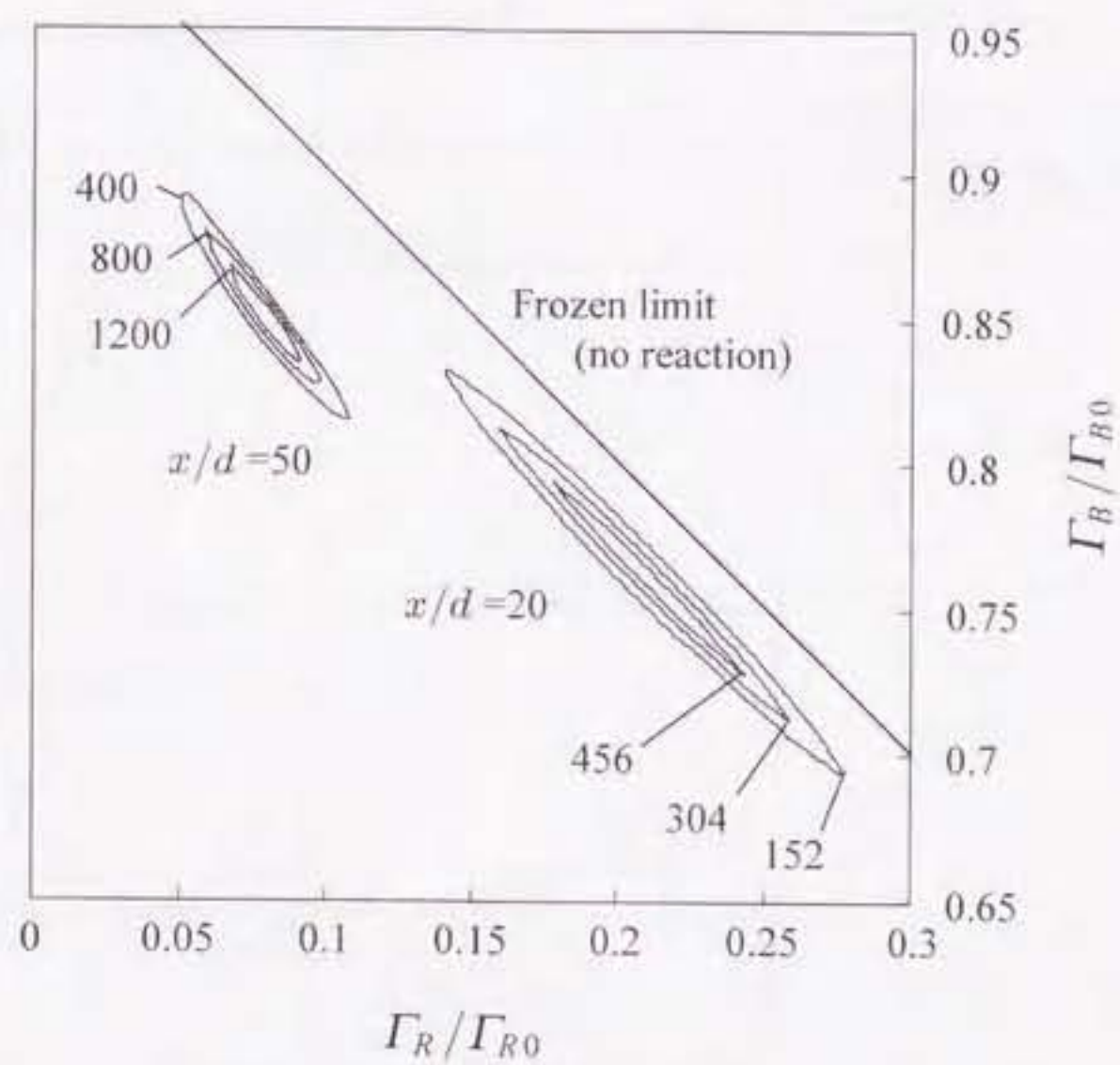


図 2.26 Contour of the joint PDF of species R and B on the jet axis.

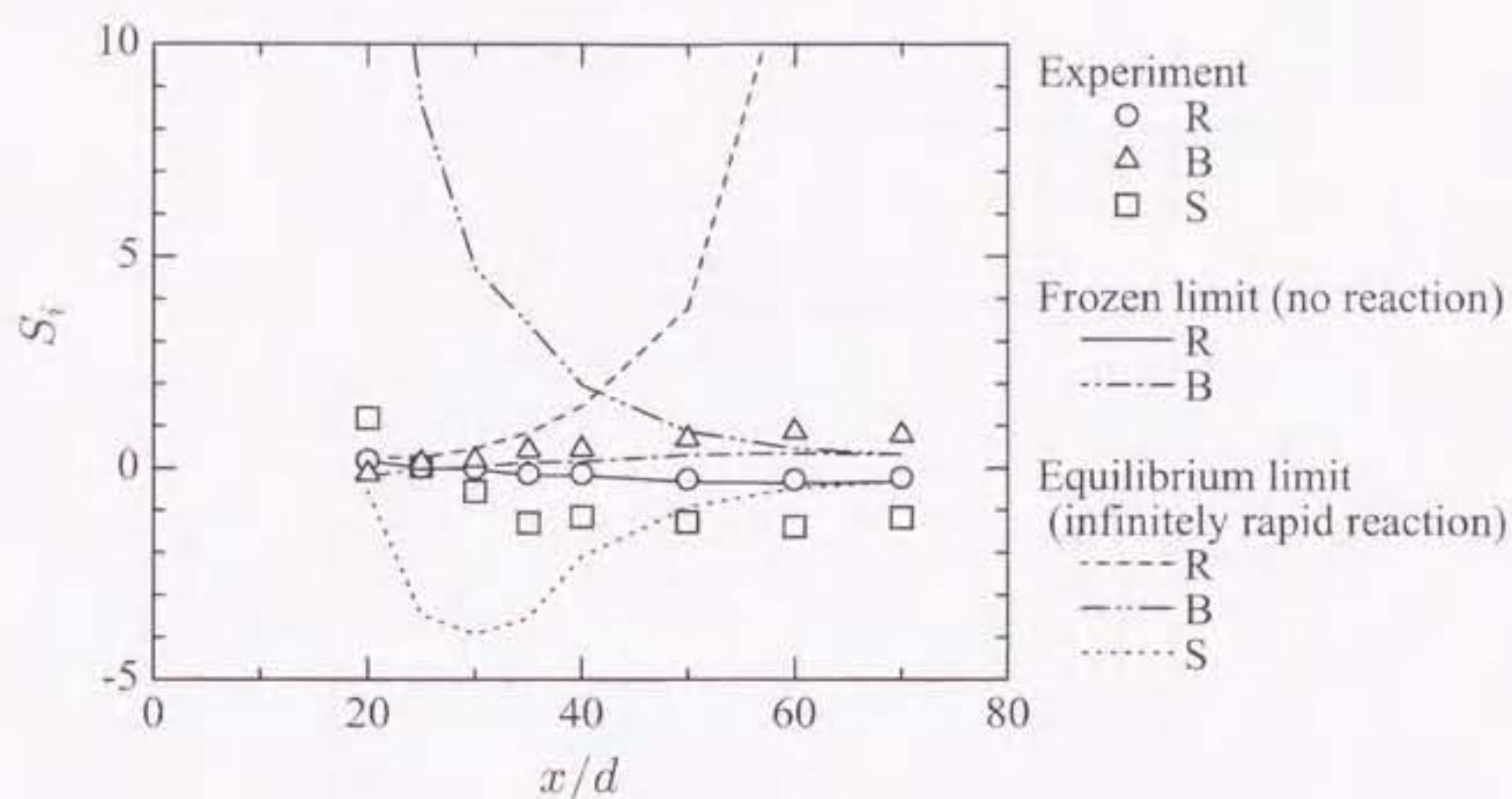


図 2.27 Downstream variation of the skewness factor on the jet axis.

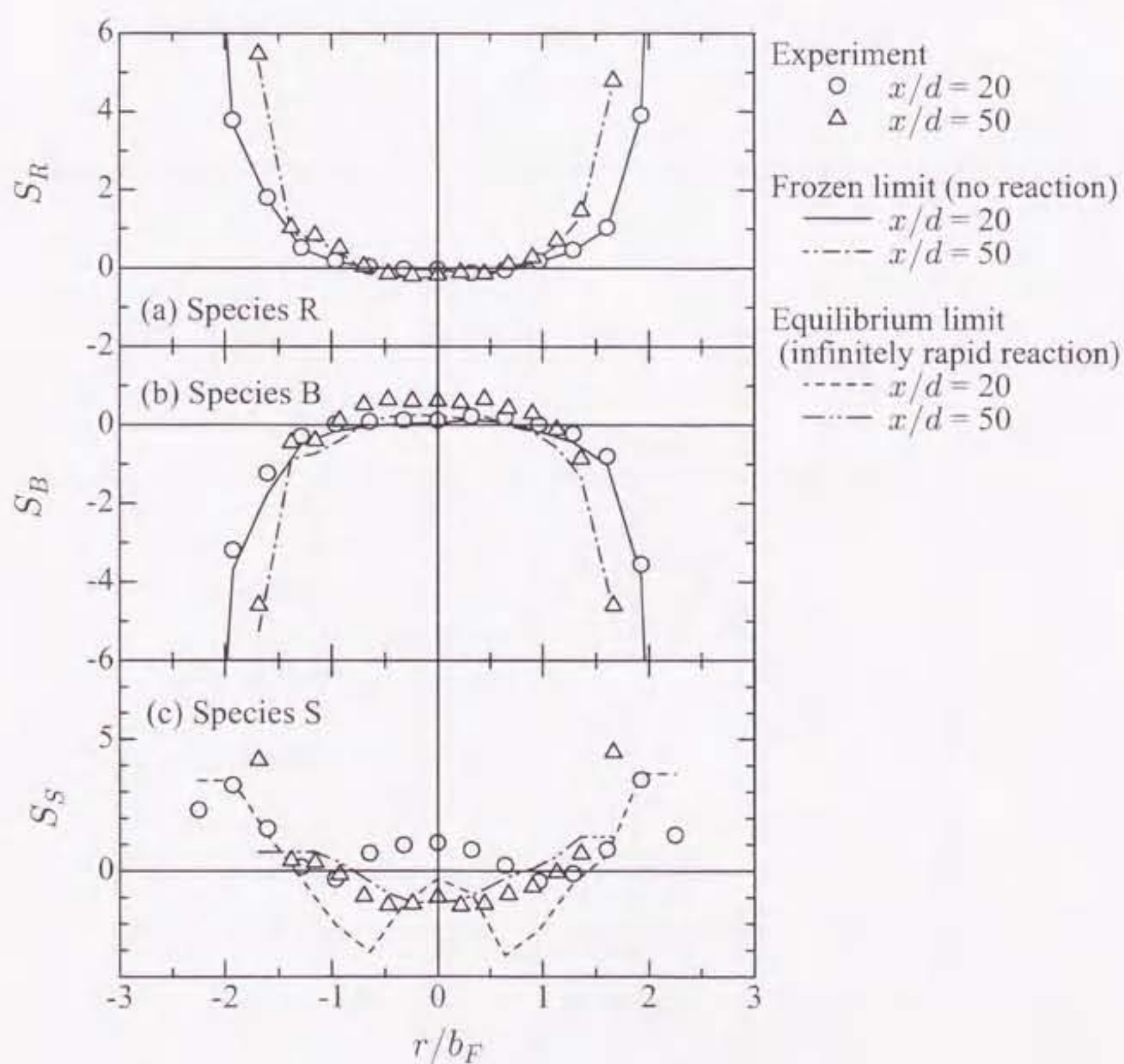


図 2.28 Radial profiles of the skewness factor.

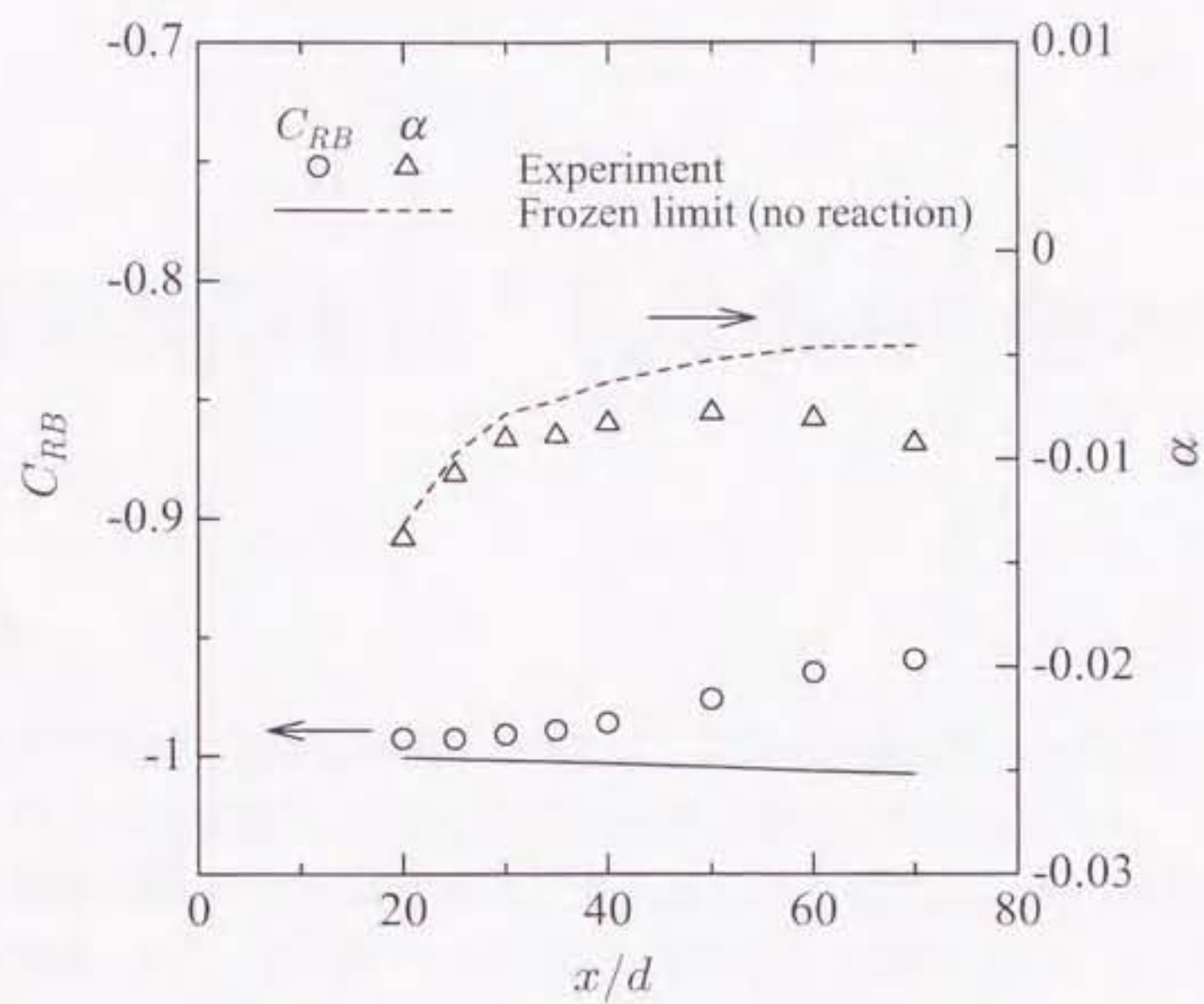


図 2.29 Downstream variation of the correlation and segregation coefficient on the jet axis.

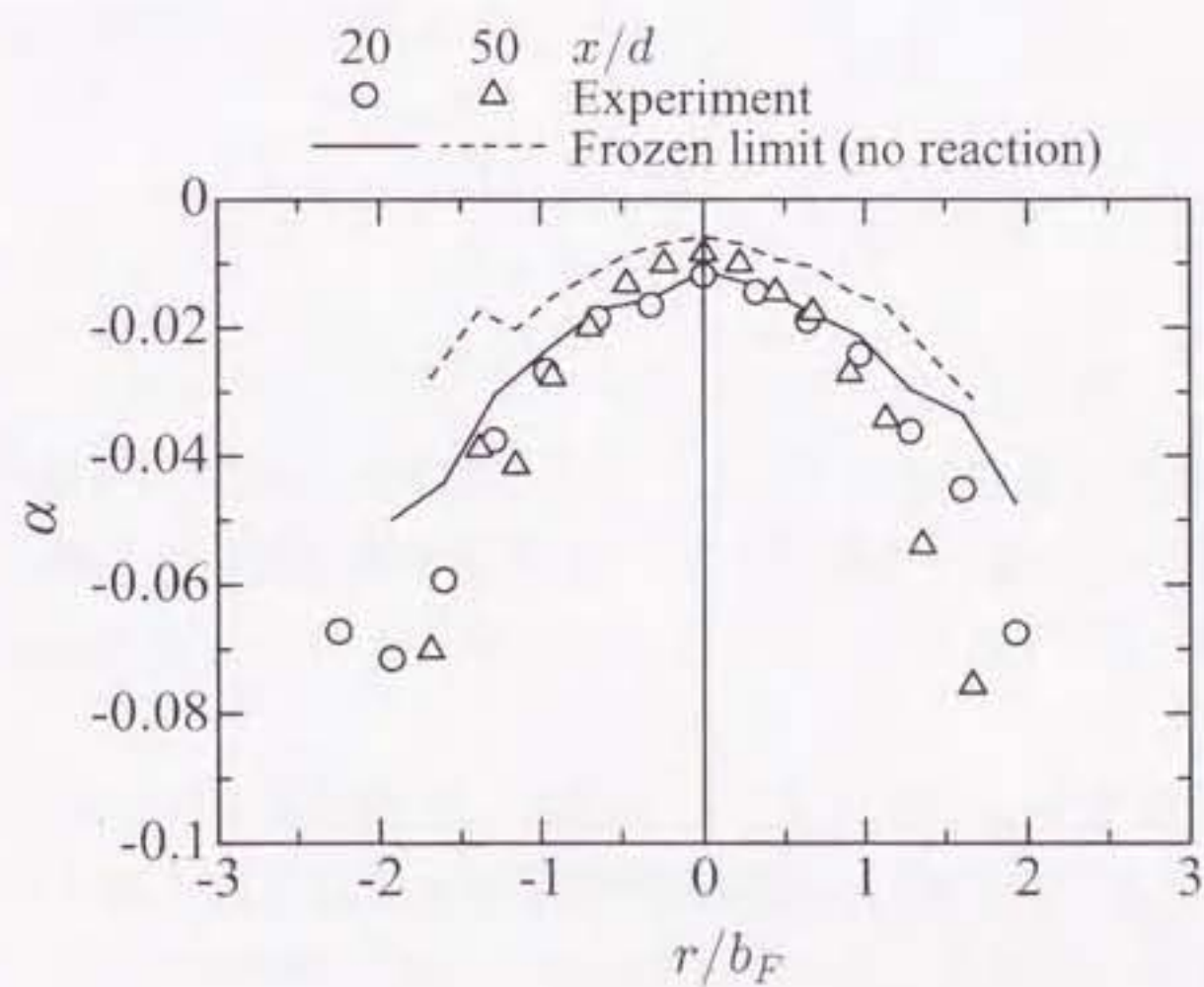


図 2.30 Radial profiles of the segregation coefficient.

第3章

連続競争反応を伴う乱流噴流拡散の実験

[142, 143]

3.1 緒言

化学反応を伴う物質の乱流拡散現象の解明は、近年、環境問題とも関連して、工学のみならず、気象学、海洋学など、幅広い分野で重要な課題となっている。

このような現象を明らかにするために、本研究の第2章では、基本的なせん断流である軸対称乱流噴流において、2次の化学反応を対象とした実験を行った。しかし、第1章でも詳述したように、実験的研究のほとんどが比較的単純な単一の2次反応を対象としており、今後の実用的な数値モデルの開発のためにも、より複雑な化学反応を扱う実験的研究が必要であると考えられる。

そこで本章では液相における連続競争反応に注目し、第2章と同じ軸対称乱流噴流中における反応性拡散場の特性を明らかにすることを目的として実験を行った。本章で対象とした連続競争反応は次式で表される。



ここで、A は 1-ナフトール、B はジアゾベンゼンスルホン酸、R はモノアゾ染料（赤色）、S はジアゾ染料（赤紫色）である。実際の実験では、物質 A を含む主流に物質 B を含む水溶液をノズルから噴出し、噴流中で物質 R と S が生成される。この連続競争反応自体の基本的性質は Bourne ら [42] により調べられており、これらの反応はいずれも 2 次反応である。

式 (3.1), (3.2) で与えられる反応系は、Mehta ら [13] による格子乱流中の実験（物質 A を含む主流に物質 B を含む水溶液をテスト断面内で均一に注入）でも用いられているが、生成物質 R および S の平均濃度の測定にとどまっている。さらに、著者ら [135] は軸対称乱流噴流について、同様の反応系（物質 A を含む主流に物質 B を含む水溶液を噴出）を用いて、生成物質 R および S の 2 成分瞬時濃度の同時測定を行っているが、反応物質

A および B は無色透明でありその濃度については調べられていない。

そこで本章では、生成物質 R, S だけでなく、反応物質 A, B の瞬時濃度も同時に決定することのできる方法を確立するために、これまでの実験 [135] を発展させ、ノズルから噴出される物質 B を含む水溶液に、化学反応に影響しないことが期待される染料 Y (黄色) を拡散物質として加え、物質 R, S および Y の 3 成分瞬時濃度を吸光スペクトル法 [15] により同時測定した。もしも、染料 Y の濃度場が化学反応系と独立しており、かつ物質 R, S および Y の瞬時濃度が正確に測定されていることが確かめられれば、上記同時測定データより、保存スカラー理論 [9] を用いて反応物質 A および B の瞬時濃度を求めることが可能となる。

本章で用いた吸光スペクトル法による濃度測定は、これまでに無反応の場合の染料単成分の濃度測定 [144] や、第2章で扱った式 (3.2) で表される反応に対する物質 R と S の 2 成分濃度測定 [133, 134] に用いられ、その有効性が確認されている。しかし連続競争反応系において、物質 R, S, Y の 3 成分の変動濃度同時測定にこの方法を適用するのは初めてのため、物質 R, S, Y の 3 成分の変動濃度同時測定の有効性を、無反応の場合の単成分測定 (染料 Y のみの濃度測定) および連続競争反応の場合の 2 成分測定 (物質 R と S の濃度同時測定) の結果と比較することにより検証することが極めて重要である。検証のポイントは以下の 2 点である。

- (A) 染料 Y の濃度が連続競争反応系とは独立していること
- (B) 反応生成物質 R と S および染料 Y の瞬時濃度が同時に精度よく測定されていること

本章では、まず上記 (A), (B) を検証し、染料 Y の濃度を保存スカラーとして扱うことができ、物質 R, S および染料 Y の濃度から物質 A, B の濃度を求めることが可能であることを確認する。そして、計測から得られた連続競争反応に関わる全成分 (物質 A, B, R, S) の濃度測定結果について報告する。

主な記号

x, r	: 噴流軸方向および半径方向の座標
D	: 分子拡散係数
$b_F (b_Y)$: 混合分率 (染料 Y) の平均値の半値幅 ($b_F = b_Y$)
d	: ノズル内径
F	: 混合分率 ($F = \Gamma_Y / \Gamma_{Y0}$)
k	: 反応速度定数
Re	: Reynolds 数
Γ, γ	: 各種物質の瞬時濃度値および変動値
β	: 初期濃度比 ($\beta = \Gamma_{B0} / \Gamma_{A0}$)

上付き添字

$\bar{\quad}$: 平均値を表す
$'$: r.m.s. 値を表す

下付き添字

0	: 初期濃度に関する量を表す
1, 2	: 連続競争反応の第 1 反応および第 2 反応を表す
c	: 噴流中心軸上における量を表す
A, B, R, S, Y	: 反応性物質 A, B, R, S および染料 Y を表す

その他の記号については、本文中で説明する。

3.2 実験方法

3.2.1 保存スカラー理論

この節では, Bilger ら [9] にしたがって, 保存スカラー理論を本研究の反応場に適用し, 対象とする連続競争反応に関わる全ての成分の濃度を測定する方法について説明する.

図 3.1 に本研究の連続競争反応を伴う乱流噴流拡散場の様子を示す. 主流には, 初期濃度 $\Gamma_A = \Gamma_{A0}$ の物質 A を一様流速 U_M で流す. 噴流には, 初期濃度 $\Gamma_B = \Gamma_{B0}$ の物質 B と化学反応の影響を受けない染料 Y を初期濃度 $\Gamma_Y = \Gamma_{Y0}$ で含ませ, ノズル出口平均流速 U_J で噴出する. そしてノズル下流には, 染料 Y, 反応物質 A, B および生成物質 R, S から成る乱流噴流拡散場が形成される. 後で述べるように, 主流は反応生成物を排出する目的で流すため $U_M \ll U_J$ であり, 実際上は主流の影響をほとんど無視できる.

非圧縮性流体を考え, 各物質の分子拡散フラックスに対して等しい拡散係数 D をもつ Fick の拡散法則を仮定すると, 位置 \mathbf{x} , 時刻 t における物質 i の濃度 $\Gamma_i = \Gamma_i(\mathbf{x}, t)$ に対する保存方程式は, 次式で与えられる.

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \Gamma_i - D \nabla^2 \Gamma_i = w_i \quad (3.3)$$

ここで, \mathbf{U} は速度ベクトル, w_i は反応項を表している. 本研究では式 (3.1) と (3.2) の不可逆 2 次反応を考えるため, 反応項は次のように表される.

$$w_A = -k_1 \Gamma_A \Gamma_B \quad (3.4a)$$

$$w_B = -k_1 \Gamma_A \Gamma_B - k_2 \Gamma_B \Gamma_R \quad (3.4b)$$

$$w_R = k_1 \Gamma_A \Gamma_B - k_2 \Gamma_B \Gamma_R \quad (3.4c)$$

$$w_S = k_2 \Gamma_B \Gamma_R \quad (3.4d)$$

$$w_Y = 0 \quad (3.4e)$$

ここで, k_1 および k_2 はそれぞれ第 1 反応および第 2 反応の反応速度定数である. 次に, 反応項が 0 となるように保存スカラーを次のように定義する.

$$\phi^{(1)} = \frac{\Gamma_{A0} - (\Gamma_A - \Gamma_B - \Gamma_S)}{\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}} \quad (3.5a)$$

$$\phi^{(2)} = \frac{\Gamma_{A0} - (\Gamma_A + \Gamma_R + \Gamma_S)}{\Gamma_{A0}} \quad (3.5b)$$

$$\phi^{(3)} = \frac{\Gamma_B + \Gamma_R + 2\Gamma_S}{\Gamma_{B0}} \quad (3.5c)$$

$$\phi^{(4)} = \frac{(\Gamma_B - \Gamma_R - 2\Gamma_A) + 2\Gamma_{A0}}{2\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}} \quad (3.5d)$$

$$\phi^{(5)} = \Gamma_Y / \Gamma_{Y0} \quad (3.5e)$$

ただし、ノズル出口で1, 主流中で0となるように無次元化してある。同一の流れ場ならば式(3.5)の保存スカラーは全て等しくなるため次のように置く。

$$\phi^{(1)} = \phi^{(2)} = \phi^{(3)} = \phi^{(4)} = \phi^{(5)} \equiv F(\mathbf{x}, t) \quad (3.6)$$

ここで、 $F = F(\mathbf{x}, t)$ は混合分率と呼ばれる。したがって、式(3.5)と(3.6)から次式が得られる。

$$\Gamma_A - \Gamma_B - \Gamma_S = (1 - F)\Gamma_{A0} - F\Gamma_{B0} \quad (3.7a)$$

$$\Gamma_A + \Gamma_R + \Gamma_S = (1 - F)\Gamma_{A0} \quad (3.7b)$$

$$\Gamma_B + \Gamma_R + 2\Gamma_S = F\Gamma_{B0} \quad (3.7c)$$

$$\Gamma_B - \Gamma_R - 2\Gamma_A = -2(1 - F)\Gamma_{A0} + F\Gamma_{B0} \quad (3.7d)$$

$$\Gamma_Y = F\Gamma_{Y0} \quad (3.7e)$$

本実験では、染料である物質 R, S および Y の濃度を測定したため、混合分率として式(3.7e)を選ぶ。

$$F = \Gamma_Y / \Gamma_{Y0} \quad (3.8)$$

すると、式(3.7b)と(3.7c)から直接測定されない物質 A と B の濃度を次式から求めることができる。

$$\Gamma_A = (1 - F)\Gamma_{A0} - (\Gamma_R + \Gamma_S) \quad (3.9)$$

$$\Gamma_B = F\Gamma_{B0} - (\Gamma_R + 2\Gamma_S) \quad (3.10)$$

また、式(3.5)と(3.6)から次の保存則を導くこともできる。

$$\frac{\Gamma_A}{\Gamma_{A0}} + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{B0}} + \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{R0}} + \frac{\Gamma_S}{\Gamma_{S0}} = 1 \quad (3.11)$$

ここで、

$$\Gamma_{R0} = \frac{\Gamma_{A0}\Gamma_{B0}}{\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}} \quad (3.12)$$

$$\Gamma_{S0} = \frac{\Gamma_{A0}\Gamma_{B0}}{2\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}} \quad (3.13)$$

3.2.2 吸光スペクトル法による3成分濃度測定

本研究では、式(3.1)と(3.2)における物質 R と S, さらに染料 Y の瞬時濃度を吸光スペクトル法による多成分変動濃度計 [15] を用いて同時測定する。ここではまず、吸光スペクトル法による多成分変動濃度の同時測定方法について簡単にまとめる。

一般に、単成分の吸光物質に波長 λ の光を入射した場合、その吸光度は Beer-Lambert の法則により次式で表される。

$$-\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \alpha(\lambda)l\Gamma \quad (3.14)$$

ここで、 I_0 は検査部 (長さ l) への入射光強度、 $I(\lambda)$ は検査部を通過した瞬時の透過光強度、 Γ は物質の瞬時濃度、 α は比例係数で λ の関数である。簡単のため、

$$P(\lambda) = -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.15)$$

$$k(\lambda) = \alpha(\lambda)l \quad (3.16)$$

とおくと、式 (3.14) は次式となる。

$$P(\lambda) = k(\lambda)\Gamma \quad (3.17)$$

$P(\lambda)$ と $k(\lambda)$ に特定の呼び方はないが、ここでは説明の便宜上 $P(\lambda)$ および $k(\lambda)$ をそれぞれ波長 λ における吸光スペクトル値および吸光係数と呼ぶことにする。

次に、溶液が多成分の物質を含む場合、その吸光スペクトル値は、各成分がそれぞれ単独にその溶液中に存在するときの吸光スペクトル値の和になる。これは加成性と呼ばれる。本研究のような 3 成分濃度 (Γ_R , Γ_S および Γ_Y) 測定の場合、Beer-Lambert の法則と加成性から、波長 λ_1 , λ_2 および λ_3 に対する混合溶液の吸光スペクトル値は次のように表される。

$$P_1(\lambda_1) = -\ln \frac{I_1(\lambda_1)}{I_{10}(\lambda_1)} = k_{R1}\Gamma_R + k_{S1}\Gamma_S + k_{Y1}\Gamma_Y \quad (3.18a)$$

$$P_2(\lambda_2) = -\ln \frac{I_2(\lambda_2)}{I_{20}(\lambda_2)} = k_{R2}\Gamma_R + k_{S2}\Gamma_S + k_{Y2}\Gamma_Y \quad (3.18b)$$

$$P_3(\lambda_3) = -\ln \frac{I_3(\lambda_3)}{I_{30}(\lambda_3)} = k_{R3}\Gamma_R + k_{S3}\Gamma_S + k_{Y3}\Gamma_Y \quad (3.18c)$$

ここで、添字 1, 2 および 3 はそれぞれ波長 λ_1 , λ_2 および λ_3 に対する値を表す。 k_{ij} は成分 i の波長 λ_j における吸光係数で、単独液に対する検定により決定される。したがって、乱流濃度変動を伴う混合液の瞬時吸光スペクトル値 P_1 , P_2 および P_3 を吸光光度計で同時測定すれば、式 (3.18) を解くことにより、混合液の 3 成分瞬時濃度を求めることができる。

図 3.2 に本研究で用いた 3 種類の物質の吸光スペクトル値 (ただし I/I_0 に常用対数をとったもの) の分布を示す。物質 R については、分光光度計 (日本分光社製 Ubest-55) を用いて、その濃度を 0.1 mol/m^3 とし、厚さ $l = 10 \text{ mm}$ の吸光セルで測定したものである [化学の分野では、 $l = 10 \text{ mm}$ の場合、 $A(\lambda) = -\log\{I(\lambda)/I_0(\lambda)\}$ を吸光度 (absorbance) と呼ぶのが一般的である]。また吸光セル内には、緩衝塩 (NaHCO_3 , Na_2CO_3)

ともに 10 mol/m^3) も加えてある。物質 S については, Bourne ら [42] による測定値を示した。染料 Y については, その濃度を 0.1 g/l とし, R と同様の分光光度計で測定したものである。本研究では, このような各物質の吸光特性を考慮し, 波長 λ_1 , λ_2 および λ_3 として, それぞれ 450 nm , 520 nm および 600 nm を選んだ。

本章で用いた濃度測定システムおよび光ファイバプローブは, 第2章と同じためここでは省略する。なお, 物質 R, S および Y の濃度が既知の静止混合溶液に対して測定を行った結果, 各物質ともに測定誤差は約 2% 以内であった。またこのとき, 測定された信号のノイズの r.m.s. 値を濃度の値に換算すると, 物質 R については約 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, 物質 S については約 $0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, 物質 Y については約 $7.0 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ であった。これらの値は, 同じ測定システムを用いて物質 R と S の 2 成分変動濃度測定を行った第2章の結果と比べるとわずかに大きくなっているが, これは本章では 3 成分の濃度を測定するために, 新たに分光波長 450 nm を加えたことが原因である。

3.2.3 実験条件

本研究では第2章と同じ化学反应用水路を用いた。図 3.1 に本研究で対象とした連続競争反応を伴う乱流噴流拡散場の概要を示す。噴流生成には内径 $d = 2 \text{ mm}$ のノズルを使用し, ノズル出口平均流速を $U_J = 1.6 \text{ m/s}$ とした。したがって前章と同様に噴流 Reynolds 数 Re は約 2600 である。また主流の流速は $U_M = 0.44 \text{ cm/s}$ と小さいため, 流れ場の特性は静止流体中の噴流とほとんど同様と考えることができる。座標系のとり方も前章と同様であり, ノズル出口を原点として噴流中心軸の流れ方向に x 軸, 半径方向に r 軸をとる。

濃度に関する条件としては, 主流の物質 A の初期濃度を $\Gamma_{A0} = 0.4 \text{ mol/m}^3$ と固定し, 噴流の物質 B の初期濃度を $\Gamma_{B0} = 4, 8, 12 \text{ mol/m}^3$ と変化させた。また, 噴流に加えた染料 Y の初期濃度は $\Gamma_{Y0} = 1.2 \text{ g/l}$ とした。以下では簡単のため, 物質 A と B の初期濃度比 $\beta = \Gamma_{B0}/\Gamma_{A0} = 10, 20, 30$ を実験パラメータとして結果を報告する。

式 (3.1) と (3.2) の反応はいずれも 2 次反応で, この反応では pH も反応速度を決定する重要な因子となる [42]。このため本研究では, 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) をそれぞれ 10 mol/m^3 ずつ主流に加え, pH を $\text{pH} = 10$ の一定値に保った。また, 今回の実験は水温約 13°C で行った。このとき第 1 反応の反応速度定数は $k_1 = 12000 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 第 2 反応の反応速度定数は $k_2 = 1.15 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ である [42]。

また, 濃度測定の際のサンプリング周波数は 5 kHz とし, 約 32 秒間測定を行った。

本実験で用いた光ファイバプローブの空間分解能として, プローブ間距離 0.7 mm を選ぶと, これは $x/d > 20$ の領域で Taylor のマイクロスケールより小さくなることが予測されている (第2章を参照)。この程度の空間分解能が得られれば, 濃度変動 r.m.s. 値な

と確率密度関数 (PDF) 分布の比較的低次のモーメントおよび PDF の形状といった、いわば濃度の大きさのみの情報を含んだ統計量については、信頼性のある測定が可能であると考えられる。

分子拡散係数については測定が困難であるが、Angst ら [138] は Wilke-Chang の方法 [145] により、20 °C における物質 A, B および R の分子拡散係数を次のように予測している： $D_A = 7.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_B = 6.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_R = 4.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。同様の方法により物質 S と Y の分子拡散係数を予測すると次の値が得られる： $D_S = 3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_Y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。このように各物質に対する分子拡散係数は実際には異なるが、液相における分子拡散係数の値が小さいこと、本研究で用いた光ファイバプローブの分解能などを考慮すると、分子拡散係数の差の影響は小さく、保存スカラー理論の分子拡散係数を等しくかつ一定とする仮定は妥当であると考えられる。実際、連続競争反応の第2反応 [式 (3.2) で表される] のみを扱った第2章では、分子拡散係数を等しくかつ一定とする仮定が測定精度の範囲内で成り立つことが示されている。

また、速度場の測定結果については実験条件が同じため第2章を参照されたい。

3.3 3 成分変動濃度同時測定の有効性

3.3.1 保存スカラー（染料 Y）

まず、保存スカラーであることが期待される染料 Y に対する測定精度を確認するために、本研究の連続競争反応場での3成分測定における染料 Y の濃度測定結果と、Y のみを噴出する無反応単成分濃度場の結果を比較する。

図 3.3 は中心軸上における染料 Y の平均濃度 \bar{Y}_c の逆数の下流方向変化を示したものである。縦軸はノズルからの噴出濃度 Γ_{Y0} で無次元化してある。軸対称乱流噴流の中心軸上における平均濃度の逆数は、平均速度と同様に、自己保存領域において下流方向距離の1次式で表される。図 3.3 中の直線は $x/d > 10$ の領域で、最小二乗近似したもので、次式で与えられる。

$$\frac{\Gamma_{Y0}}{\bar{Y}_c} = 0.220 \left(\frac{x}{d} + 0.585 \right) \quad (3.19)$$

本実験における平均濃度の減衰傾向は、熱線・熱膜干渉プローブを用いてヘリウムガスの濃度を測定した Panchapakesan ら [35] の結果や、LIF による液中噴流の濃度を測定した Papanicolaou ら [50] の結果と多少異なっている。しかし、レーザラマン散乱法によりメタンガスの濃度場の測定をした Birch ら [34] の結果に近いことがわかる。ただし、Panchapakesan らと Birch らの結果は、有効直径 d_e で整理してある。 d_e は、噴出流体の

密度 ρ_J と周囲流体の密度 ρ_S を用いて次式で定義される。

$$d_e = d \left(\frac{\rho_J}{\rho_S} \right)^{1/2}$$

さらに図から、どの初期濃度比 β に対しても、無反応単成分測定における結果と連続競争反応場での3成分測定における結果がよく一致していることがわかる。

図3.4に染料Yの平均濃度 \bar{Y} の半径方向分布を示す。縦軸は無反応単成分測定における中心軸上の平均濃度 \bar{Y}_c で、横軸も無反応単成分測定における平均濃度の半値幅 b_Y で無次元化してある。この図からも、全ての初期濃度比 β について、無反応単成分測定における結果と連続競争反応場での3成分測定における結果が一致していることがわかる。さらに図3.5に平均濃度の半値幅 b_Y の下流方向変化を示す。 b_Y についても無反応単成分測定の結果と3成分測定の結果がよく一致していることがわかる。なお図3.5中の直線は、無反応単成分測定の結果を最小自乗近似したもので次式で与えられる。

$$\frac{b_Y}{d} = 0.118 \left(\frac{x}{d} + 0.979 \right) \quad (3.20)$$

図3.6は中心軸上における染料Yの濃度相対強度 γ'_{Yc}/\bar{Y}_c の下流方向変化を示したものである。本実験の相対強度は、平均値と同様、Birchら[34]の結果と一致した傾向を示している。さらに、無反応単成分測定の結果と連続競争反応場での3成分測定の結果を比較すると、平均値に比べ多少ばらつきが見られるが、どの初期濃度比 β に対しても、3成分測定の結果が単成分測定の結果と一致していることが確かめられる。

図3.7に染料Yの濃度変動 r.m.s. 値 γ'_Y の半径方向分布を示す。縦軸は無反応単成分測定における中心軸上の値 γ'_{Yc} で、横軸は無反応単成分測定における平均濃度の半値幅 b_Y で無次元化してある。平均濃度の図と比べるとデータのばらつきが大きくなるが、どの初期濃度比 β に対しても、無反応単成分測定における結果と連続競争反応場での3成分測定における結果が比較的よく一致していることがわかる。また、他の研究者の実験データともよく一致していることがわかる。

以上のように、連続競争反応場における3成分測定による染料Yの結果と、無反応場における単成分測定による染料Yの結果がよく一致していることが確かめられた。したがって、染料Yの濃度場は連続競争反応場においても化学反応の影響は受けずに、本濃度測定システムによって変動分まで精度よく測定されていることが確認された。このことは染料Yの濃度を保存スカラーとして扱うことの根拠を与えるものとして重要である。また、本研究の噴流拡散場が、標準的な軸対称乱流噴流中における拡散場と同様の特性を持つことがわかった。

3.3.2 反応スカラー (物質 R と S)

次に、反応スカラーである物質 R と S に対する測定精度を確認するために、連続競争反応場において噴流に染料 Y を含ませた場合の 3 成分測定における物質 R と S の測定結果と、染料 Y を含ませない 2 成分測定における物質 R と S の測定結果を比較する。

図 3.8 に物質 R と S の平均濃度 $\bar{\Gamma}_R, \bar{\Gamma}_S$ の中心軸上変化を示す。さらに、図 3.9 は物質 R と S の平均濃度の半径方向分布である。平均濃度は、主流の物質 A の初期濃度 Γ_{A0} で無次元化してある。これらの図から、どの β に対しても 2 成分測定における結果と 3 成分測定における結果が一致していることがわかる。

図 3.10 に物質 R と S の濃度変動 r.m.s. 値 γ'_R, γ'_S の中心軸上変化を示す。さらに、図 3.11 は物質 R と S の濃度変動 r.m.s. 値の半径方向分布である。縦軸は、主流の物質 A の初期濃度 Γ_{A0} で無次元化してある。平均濃度に比べ多少ばらつきがあるものの、2 成分測定と 3 成分測定における結果が一致していることがわかる。

以上のことから、反応生成物質である R と S の濃度は染料 Y の存在に影響されないこと、およびそれらの濃度が本測定システムによって変動分まで十分な精度で同時測定が可能であることが確認された。

3.4 実験結果および考察

前節で、染料 Y を保存スカラーとして扱うことができること、さらに本研究の濃度測定システムにより、物質 R, S および染料 Y の濃度を精度よく同時測定できることが確かめられた。したがって、物質 R, S および染料 Y の濃度から物質 A と B の濃度を求めることが可能となる。以下では、連続競争反応に関わる全成分の濃度測定結果を示していく。なお以後、式 (3.9) と (3.10) から求められる物質 A と B の濃度それぞれ Γ_A と Γ_B も、直接測定した Γ_R, Γ_S および Γ_Y と同様に“測定値”として扱うことにする。

3.4.1 瞬時濃度波形

図 3.12 に本実験で測定された各物質の瞬時濃度波形の例を示す。これは初期濃度比 $\beta = 20$ のときの噴流中心軸上 $x/d = 70$ で得られた濃度波形である。また図には比較のため、混合分率 F (化学反応がない場合の噴流物質の濃度と考えることができる) と $1-F$ (化学反応がない場合の主流物質の濃度と考えることができる) の波形も示してある。物質 A と B についてはそれぞれの初期濃度 Γ_{A0}, Γ_{B0} で、物質 R と S については簡単のため物質 A の初期濃度で無次元化してある。この図から、物質 A と B については化学反応により消費されるため、無反応の場合を表す $1-F$ あるいは F の値に比べ濃度が減少する様子がわかる。ただし物質 B については初期濃度比 $\beta = 20$ と比較的大きいため、

化学反応による減少は A に比べ小さい。この物質 A と B の消費に対応して、物質 R と S が生成されている様子もわかる。

3.4.2 平均濃度

図 3.13 は中心軸上における平均濃度 \bar{C}_i の下流方向変化を示したものである。縦軸は物質 A と B の初期濃度で、横軸はノズル内径で無次元化してある。

物質 A については、第 1 反応の反応速度定数が大きいため、ノズル出口付近から活発に消費され、 $x/d = 25$ 付近で最小値をとったあとに増加する。この増加は、噴流の物質 B が不足し化学反応による消費が少なくなり、主流の物質 A が乱流拡散する効果のほうが大きくなるためである。

物質 B についても、第 1 反応の反応速度定数が大きいため、ノズル出口付近から活発に消費され、無反応の混合分率に比べて小さな値をとることがわかる。また初期濃度比 $\beta = 10$ のとき、 $x/d > 60$ の領域で平均濃度がほぼ 0 となり、物質 B がほとんど消費されている。しかし、 $\beta = 20$ と 30 のときは、下流の領域でも平均濃度が 0 とならず、測定範囲の全域で化学反応が進行していることがわかる。

物質 R の平均濃度は、ノズル出口から急激に増加し、その後、 $\beta = 10$ のときは減少するが、 $\beta = 20$ と 30 のときはほぼ一定値に近づく。また平均濃度の最大値は、どの β に対しても $\bar{C}_R/C_{A0} = 0.7$ 程度であり、これは物質 A の初期濃度によって制限されるためと考えられる。

物質 S の平均濃度は、第 2 反応の反応速度定数が小さいため、下流に行くにしたがって徐々に増加する。また β が大きいほど、生成される S の平均濃度も大きくなる。

図 3.14~3.16 にそれぞれ $\beta = 10, 20$ および 30 のときの各物質の平均濃度 \bar{C}_i の半径方向分布を示す。横軸は混合分率 F の分布の半値幅 b_F で無次元化してある。なお、 b_F は式 (3.20) の b_1 と同じであることに注意されたい。

平均濃度の半径方向分布特性は、どの β に対してもほぼ同様の傾向を示す。物質 A と B については、図 3.13 と同様、無反応の場合の $1 - F$ あるいは F の値に比べ化学反応により平均濃度が減少する様子がわかる。物質 R については、 $x/d = 15$ の断面で、平均濃度の最大値が中心軸から離れた位置に現れている。これは、 $x/d = 15$ 程度の比較的ノズルに近い断面では噴流が十分に発達しておらず、中心軸から離れた乱れの強いせん断層で、第 1 反応の反応速度定数が大きいため化学反応が活発となり、物質 R が生成されているためと考えられる。しかしながら $x/d > 30$ の下流の断面では、そのような乱れの強いせん断層が消滅し、中心軸上で最大値をとるようになる。

3.4.3 濃度変動 r.m.s. 値

次に、中心軸上における各成分の濃度変動 r.m.s. 値 γ_i' の下流方向変化を図 3.17 に示す。図中の物質 A の濃度変動 r.m.s. 値の変化に注目すると、 $x/d = 15$ 付近を境にして化学反応による影響の特性が異なる。 $x/d < 15$ では無反応の場合の値 $1 - F$ と比べて、化学反応により濃度変動 r.m.s. 値は減少し、 $x/d > 15$ では増加している。逆に、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値の変化については、 $x/d < 15$ では無反応の場合の値 F と比べて、化学反応により濃度変動 r.m.s. 値はわずかに増加し、 $x/d > 15$ ではわずかに減少している。

このような傾向は第 2 章の実験でも得られている。本研究の連続競争反応では第 1 反応が支配的なため、ここでは第 1 反応のみを考えると、式 (3.1) で表される第 1 反応は 2 次の化学反応であるため、反応項は $\hat{\Gamma}_A = \Gamma_A/\Gamma_{A0}$ と $\hat{\Gamma}_B = \Gamma_B/\Gamma_{B0}$ の積に比例する。保存則 (3.11) を用いて、瞬時濃度積 $\hat{w}_{AB} = \hat{\Gamma}_A \hat{\Gamma}_B$ を書き直すと次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\hat{w}_{AB} &= \hat{\Gamma}_A \hat{\Gamma}_B = \hat{\Gamma}_A (1 - \hat{\Gamma}_A - \hat{\Gamma}_R - \hat{\Gamma}_S) \\ &= \hat{\Gamma}_B (1 - \hat{\Gamma}_B - \hat{\Gamma}_R - \hat{\Gamma}_S)\end{aligned}$$

ここで、 $\hat{\Gamma}_R = \Gamma_R/\Gamma_{R0}$ 、 $\hat{\Gamma}_S = \Gamma_S/\Gamma_{S0}$ である。上式より、 \hat{w}_{AB} は $\hat{\Gamma}_A = 0$ (または $\hat{\Gamma}_B = 0$) と $\hat{\Gamma}_A = 1 - \hat{\Gamma}_R - \hat{\Gamma}_S$ (または $\hat{\Gamma}_B = 1 - \hat{\Gamma}_R - \hat{\Gamma}_S$) を通る上に凸の 2 次関数となる。本研究のような乱流噴流場の場合、ノズルから近い領域では、 $\hat{\Gamma}_A < \hat{\Gamma}_B$ となる。したがって、物質 A の瞬時濃度 Γ_A が大きいほど反応項は大きくなり、濃度波形の極大値付近が反応により小さくなるため、結局物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応により減少する。逆に、物質 B の濃度が小さいほど反応項は大きくなり、波形の極小値付近が反応によりさらに小さくなるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は増加する。

一方、ノズルから離れた下流の領域では、 $\hat{\Gamma}_A > \hat{\Gamma}_B$ となる。したがって、物質 A の瞬時濃度 Γ_A が小さいほど反応項は大きくなり、濃度波形の極小値付近が反応により小さくなるため、物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応により増加する。逆に、物質 B の濃度が大きいほど反応項は大きくなり、波形の極大値付近が反応により小さくなるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は減少する。この様子は図 3.12 の瞬時濃度波形からも理解することができる。

物質 R と S については、化学反応による物質の生成とともに、濃度変動 r.m.s. 値が増加していくことがわかる。ただし、 $\beta = 10$ のとき $x/d > 70$ の領域で物質 R の濃度変動 r.m.s. 値が減少しているが、これは平均濃度の図 3.13 からわかるように、この領域では物質 B が化学反応によりほとんど消費されてしまうため、化学反応の影響は小さく、乱流拡散による混合効果が優勢になることが原因と考えられる。

図 3.18~3.20 にそれぞれ $\beta = 10, 20$ および 30 のときの各物質の濃度変動 r.m.s. 値 γ_i' の半径方向分布を示す。どの β についても、無反応の場合の $1 - F$ あるいは F の分布と

比べると、物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応により増加し、一方物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は減少することがわかる。物質 R と S については、物質 A と同様、中心軸から離れた位置で最大値を示している。

3.4.4 濃度相関

図 3.21 に中心軸上における物質 A と B の濃度相関係数 $C_{AB} = \overline{\gamma_A \gamma_B} / (\gamma_A' \gamma_B')$ および物質 B と R の濃度相関係数 $C_{BR} = \overline{\gamma_B \gamma_R} / (\gamma_B' \gamma_R')$ の下流方向変化を示す。

C_{AB} はノズル出口付近の -1 から増加し、 $\beta = 20$ と 30 のときには -0.7 程度の一定値に近づく。しかし $\beta = 10$ の場合、 $x/d > 60$ 以降の下流で再び増加している。これは、平均濃度や濃度変動 r.m.s. 値の考察と同様、乱流拡散による混合効果の影響である。

一方、 C_{BR} はノズル出口付近の -1 から増加し、 $x/d = 20$ 付近からは正の値を示す。これは、濃度 r.m.s. 値の考察と同様に考えることができる。すなわちノズルから近い領域では、物質 B の瞬時濃度が小さいほど反応項が大きくなり、物質 R が生成されるため、物質 B と R は負の相関を示す。逆に、ノズルから離れた下流の領域では、物質 B の瞬時濃度が大きいほど反応項が大きくなり、物質 R が生成されるため、正の相関を示すことになる。

図 3.22 は中心軸上における反応速度の平均値の下流方向変化を示したものである。ここで、図 3.22 中の w_1 および w_2 は、それぞれ第 1 反応の反応速度の平均値および第 2 反応の反応速度の平均値を次式のように無次元化したもので定義した。

$$w_1 = -\overline{w_A} / (k_1 \Gamma_{A0} \Gamma_{B0}) = \overline{\Gamma_A \Gamma_B} / (\Gamma_{A0} \Gamma_{B0}) \quad (3.21a)$$

$$w_2 = \overline{w_S} / (k_2 \Gamma_{A0} \Gamma_{B0}) = \overline{\Gamma_B \Gamma_R} / (\Gamma_{A0} \Gamma_{B0}) \quad (3.21b)$$

第 1 反応については、測定範囲で下流に行くに従って急激に減少し 0 に近づいていく。また第 1 反応については初期濃度比 β の違いはあまり現れない。第 2 反応については、ノズル出口付近から急激に増加し、 $x/d = 12.5$ 付近で最大値をとった後に減少する。 $\beta = 10$ のとき $x/d > 60$ の下流領域では反応項が 0 となり物質 S が生成されないが、 $\beta = 20$ と 30 のときは下流でも 0 とならず物質 S が生成されることがわかる。

図 3.23~3.25 にそれぞれ $\beta = 10, 20$ および 30 に対する反応速度の平均値 w_1, w_2 の半径方向分布を示す。またそれぞれの図の中には、比較のため無次元平均濃度積 $\overline{\Gamma_A \Gamma_B} = \overline{\Gamma_A \Gamma_B} / (\Gamma_{A0} \Gamma_{B0})$ および $\overline{\Gamma_B \Gamma_R} = \overline{\Gamma_B \Gamma_R} / (\Gamma_{A0} \Gamma_{B0})$ についても示してある。たとえば、図 3.24 の $\beta = 20$ の場合を見ると、第 1 反応の $x/d = 30$ の断面では中心から離れた位置で最大値をとる。その他の断面では中心軸上で最大値をとり、中心付近で平坦な分布となっている。また無次元平均濃度積と比べると、濃度相関 $\overline{\gamma_A \gamma_B}$ が無視できないため、小さくなることがわかる。第 2 反応については、どの断面でも中心軸上で最大値をとる。また第 2 反応については濃度相関 $\overline{\gamma_B \gamma_R}$ が小さいため、平均濃度積に近い分布となる。

3.4.5 濃度確率密度関数

図 3.26 に $\beta = 20$ に対する各物質の確率密度関数 (PDF) p_i の中心軸上変化を示す。さらに、図 3.27 は $\beta = 20$ の場合の各物質の濃度 PDF のひずみ度 S_i の中心軸上変化を示したものである。図から無反応の場合の F および $1-F$ は下流に行くにしたがって混合が進むため、濃度 PDF の幅が小さくなる様子がわかる。物質 A については、化学反応によって平均値が減少し、濃度 PDF の幅が広がる。また物質 A の濃度 PDF が正のひずみ度をもつこともわかる。物質 B についても、化学反応によって平均値が減少し、物質 A とは逆に、濃度 PDF の幅が狭くなっていく様子が見られる。また物質 B の濃度 PDF は、下流に行くにしたがって正のひずみ度をもつようになる。物質 R と S については下流に行くにしたがって物質が生成され、ノズル出口付近を除き、濃度 PDF が負のひずみ度をもつことがわかる。

図 3.28 は $\beta = 20$ のときの $x/d = 50$ の断面における各物質の濃度 PDF の半径方向変化を示したものである。物質 A と B については、中心軸上の変化と同様に、化学反応によって濃度 PDF の裾野が平均値より大きい側に伸び、正のひずみ度をもつ。また、 $r/b_F = 1.29$ では、間欠性が現れていることがわかる。

さらに、中心軸上における代表的な測定点 $x/d = 15, 30$ および 50 における結合確率密度関数 (結合 PDF) の等値線を図 3.29 に示す。図 3.29(a) は物質 A と B の結合 PDF p_{AB} を、図 3.29(b) は物質 B と R の結合 PDF p_{BR} を表している。なお等値線の間隔は、50 から 250 まで 50 刻みである。これらの図から、下流に行くに従い混合が進み結合 PDF のピーク値が大きくなり、同時に化学反応により結合 PDF がゆがむ様子がわかる。相関係数の図 3.21 からわかるように、物質 A と B の結合 PDF は負の相関をもつ。また物質 B と R の結合 PDF は、始め負の相関をもっているが、下流に行くにしたがって正の相関をもつようになる。

以上、 $\beta = 20$ の場合についてのみ、各物質の PDF p_i の中心軸上の変化、 $x/d = 50$ の断面での半径方向変化および結合 PDF の等値線の下流方向変化を示したが、 $\beta = 10, 30$ の場合にも PDF、結合 PDF ともに $\beta = 20$ の場合と同様の傾向が得られた。

3.5 結言

液相における連続競争反応に注目し、基本的なせん断乱流である軸対称乱流噴流中における連続競争反応拡散場 ($A + B \rightarrow R, R + B \rightarrow S$) の特性を明らかにすることを目的として、実験的研究を行った。本章では、噴流に拡散物質として新たに染料 Y を加え、物質 R, S および染料 Y の変動濃度 3 成分の同時測定を行った。まず、本実験の 3 成分変動濃度同時測定の有効性を確認するために、3 成分濃度測定の結果を、無反応場での染料

Y の単成分濃度測定および連続競争反応場での物質 R, S の 2 成分濃度測定の結果と比較した。そして従来報告された例の見られない、連続競争反応に関わる全成分の瞬時濃度の同時測定値を決定した（ただし、物質 R と S は直接測定、物質 A と B は保存スカラー理論に基づく間接測定である）。本章における主な結論は以下の通りである。

- (1) 連続競争反応場での物質 R, S および染料 Y の変動濃度 3 成分の同時測定結果は、無反応場での染料 Y の単成分濃度測定および連続競争反応場での物質 R, S の 2 成分濃度測定における結果とよく一致した。この結果は、染料 Y の濃度場が化学反応系とは独立しており、それを保存スカラーとして扱うことの根拠を与えるものである。また、本測定システムが連続競争反応場における物質 R, S および染料 Y の 3 成分瞬時濃度の測定に十分有効であることが確認された。
- (2) 本研究で用いた連続競争反応は、第 1 反応の反応速度定数が第 2 反応のそれに比べて非常に大きいため、物質 R についてはノズル出口付近から活発に生成されその後拡散するが、物質 S についてはノズル下流の領域で徐々に生成される。
- (3) ノズル出口付近において、物質 R および S は噴流物質 B の濃度波形の極小値付近で多く生成されるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応がないときに比べて増加し、主流の物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は減少する。逆に下流では、物質 B の濃度波形の極大値付近で物質 R および S が多く生成されるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は減少し、物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は増加する。
- (4) 本研究の測定範囲内で、第 1 反応の平均反応速度はノズル出口から急激に減少する。一方、第 2 反応の平均反応速度はノズル出口から急激に増加し、その後緩やかに減少する。
- (5) 噴流中心軸上のノズル出口付近を除き、反応性物質 A, B の濃度 PDF は正のひずみ度をもち、生成物質 R, S の濃度 PDF は負のひずみ度をもつ。

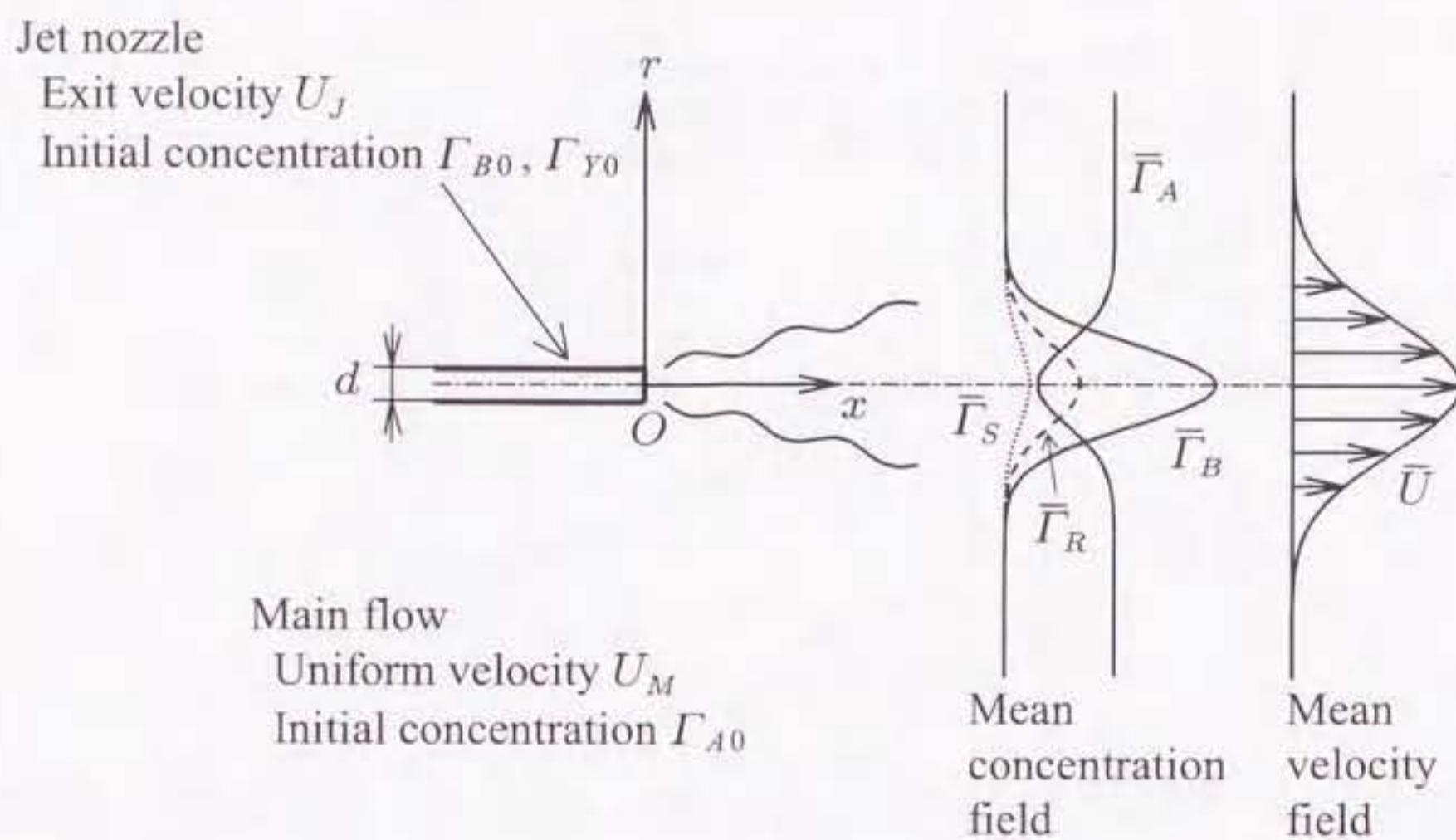


図 3.1 Schematic diagram of the turbulent reacting jet.

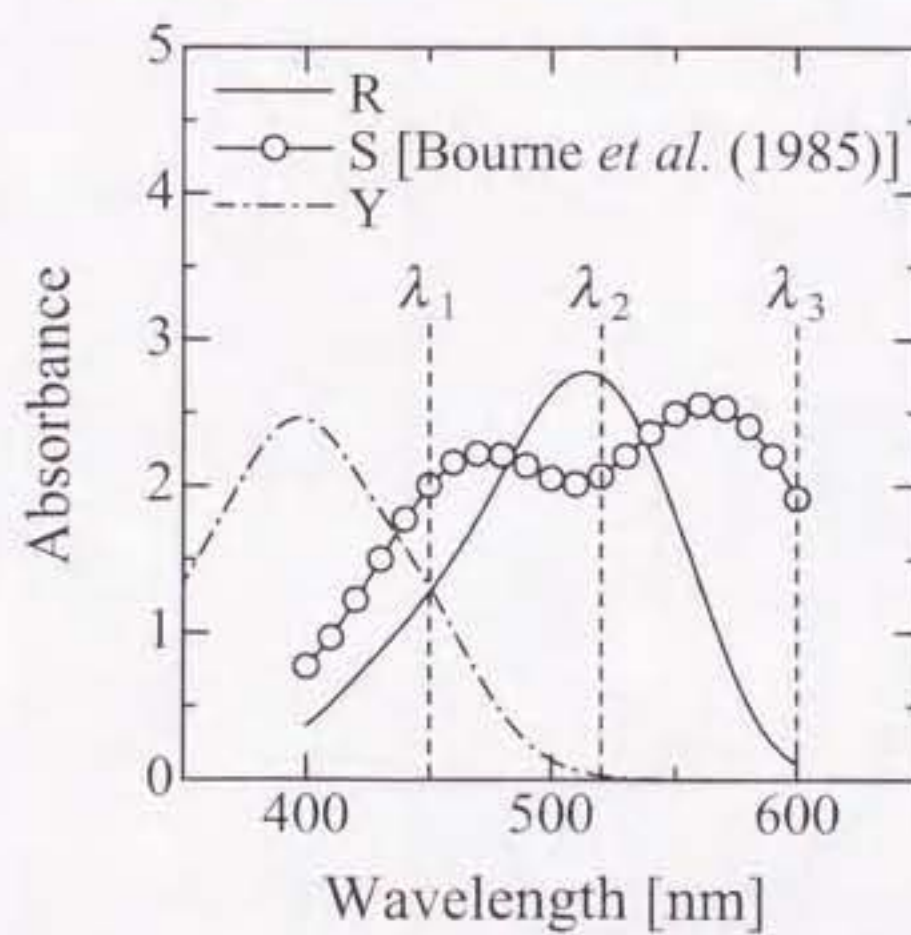


図 3.2 Absorption spectra of species R, S, and Y.

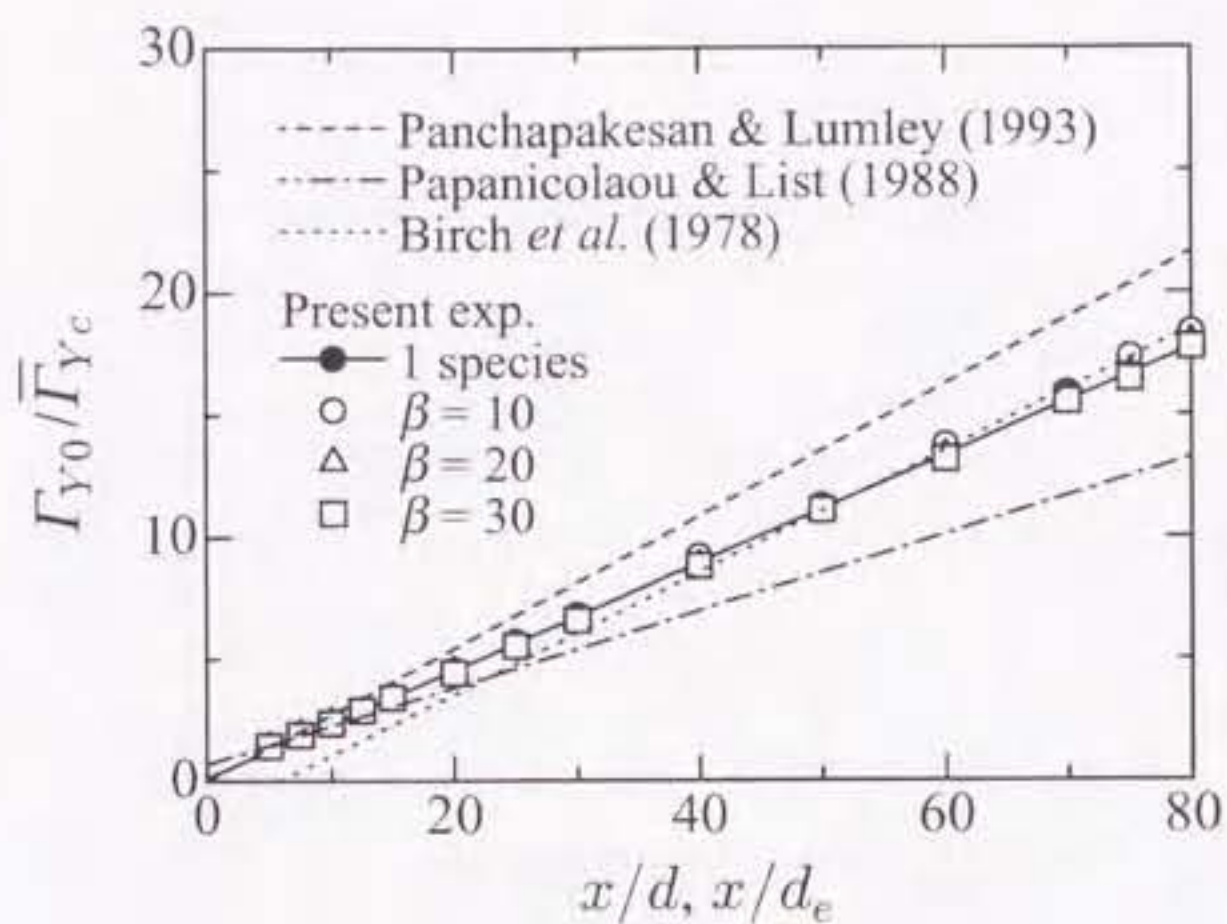


図 3.3 Downstream variation of mean concentration of species Y on the jet axis.

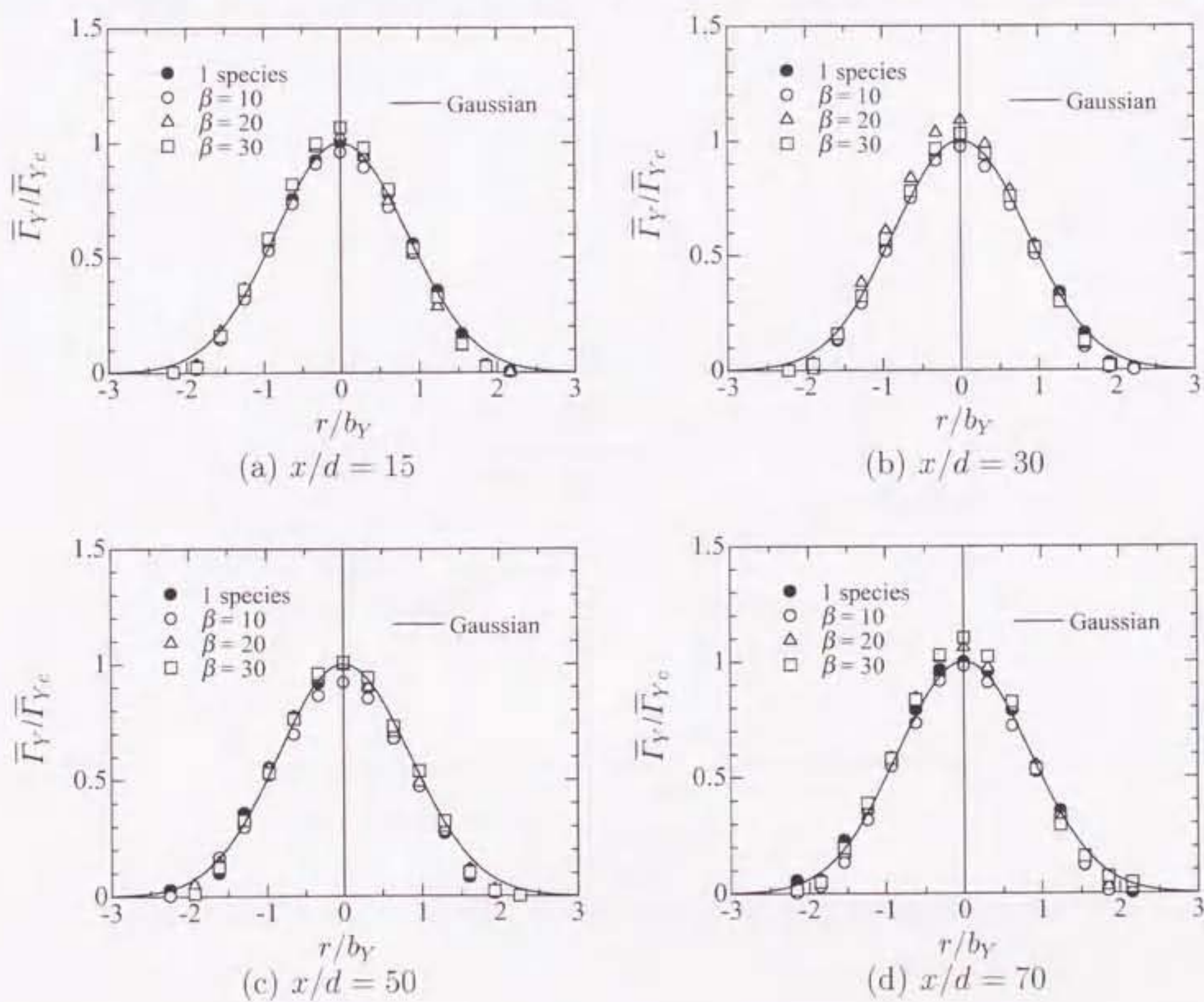


図 3.4 Radial profiles of mean concentration of species Y.

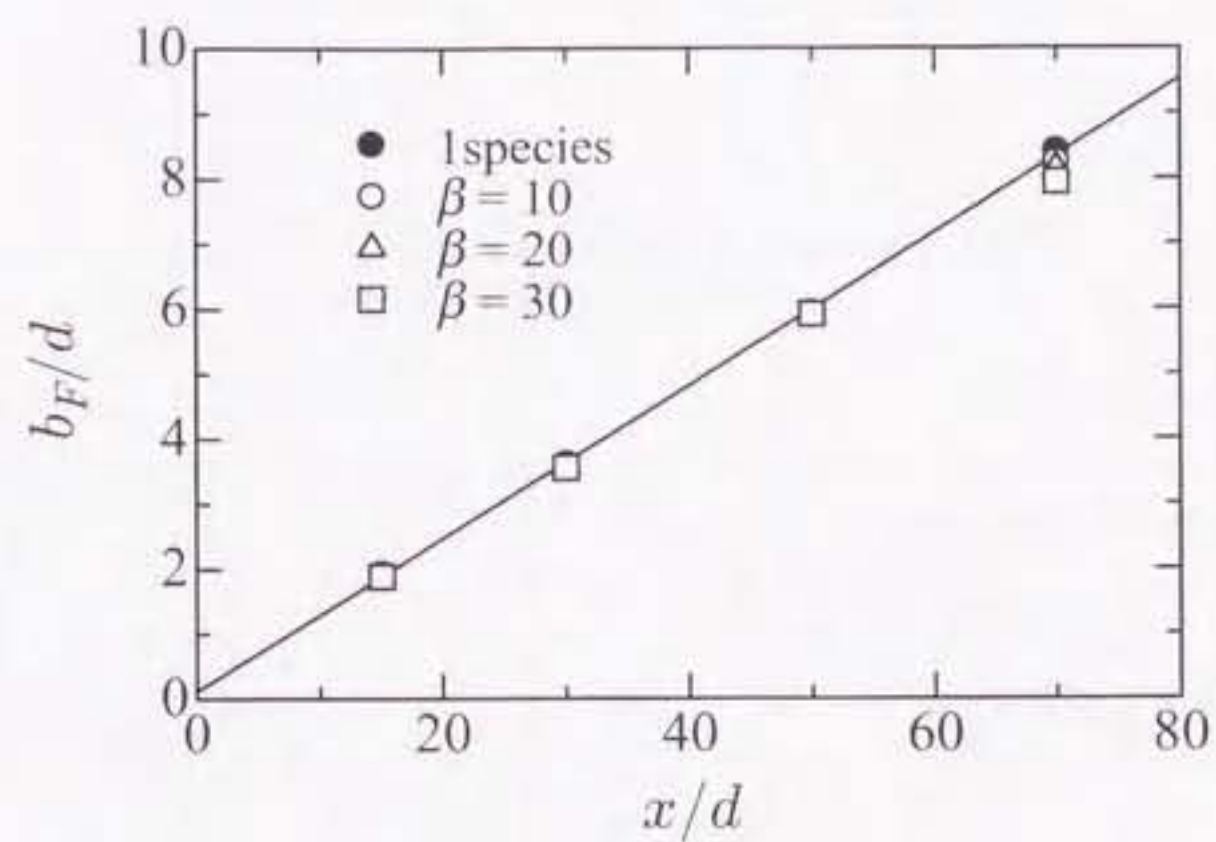


図 3.5 Downstream variation of half-width of mean concentration of species Y on the jet axis.

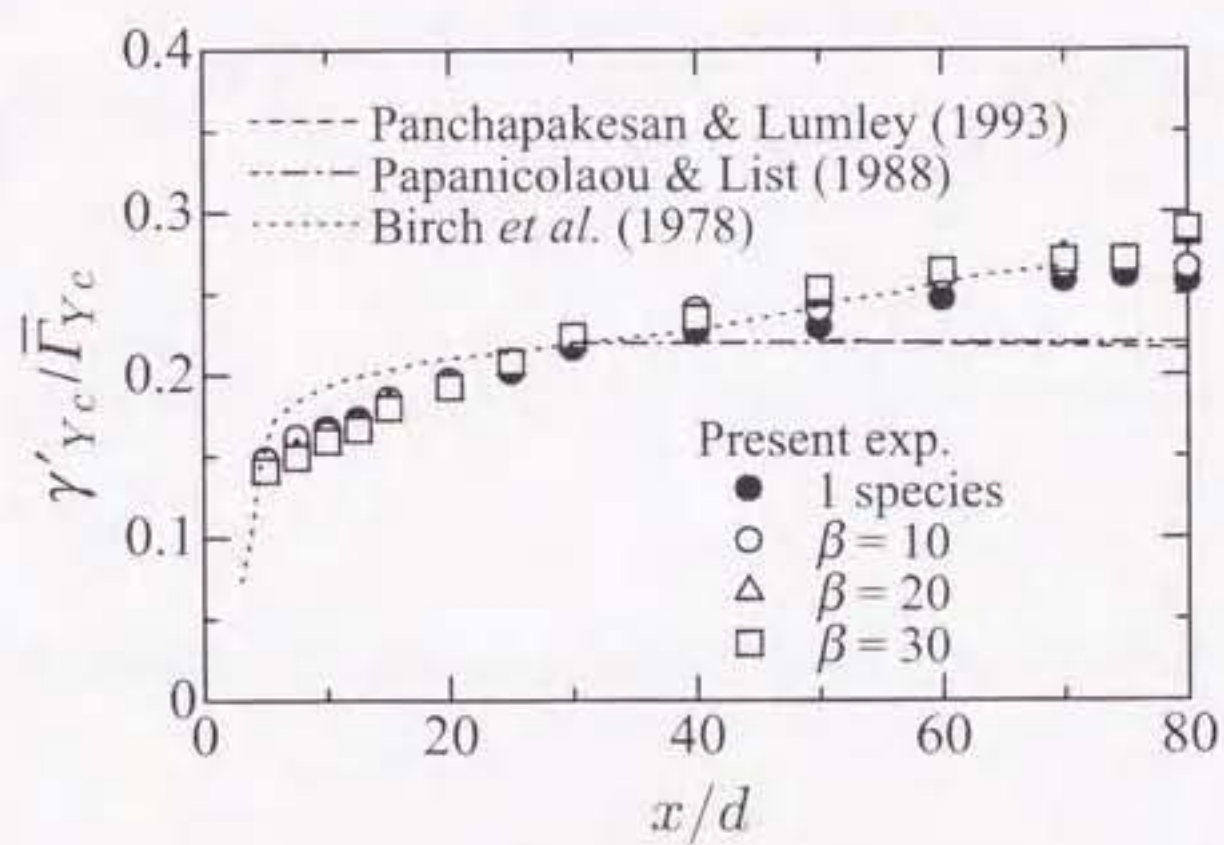


図 3.6 Downstream variation of relative intensity of concentration of species Y on the jet axis.

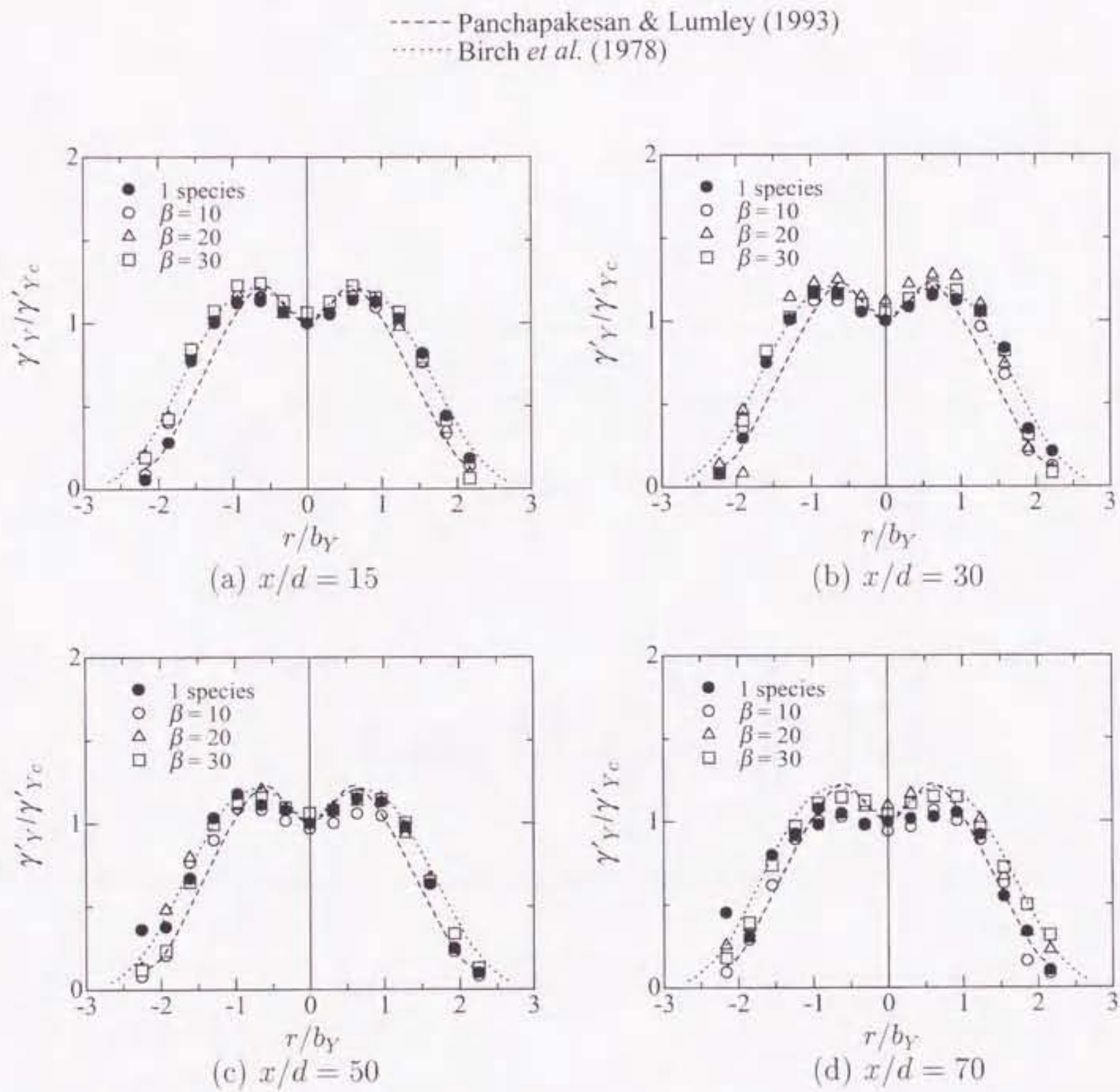


図 3.7 Radial profiles of concentration fluctuation r.m.s. value of species Y.

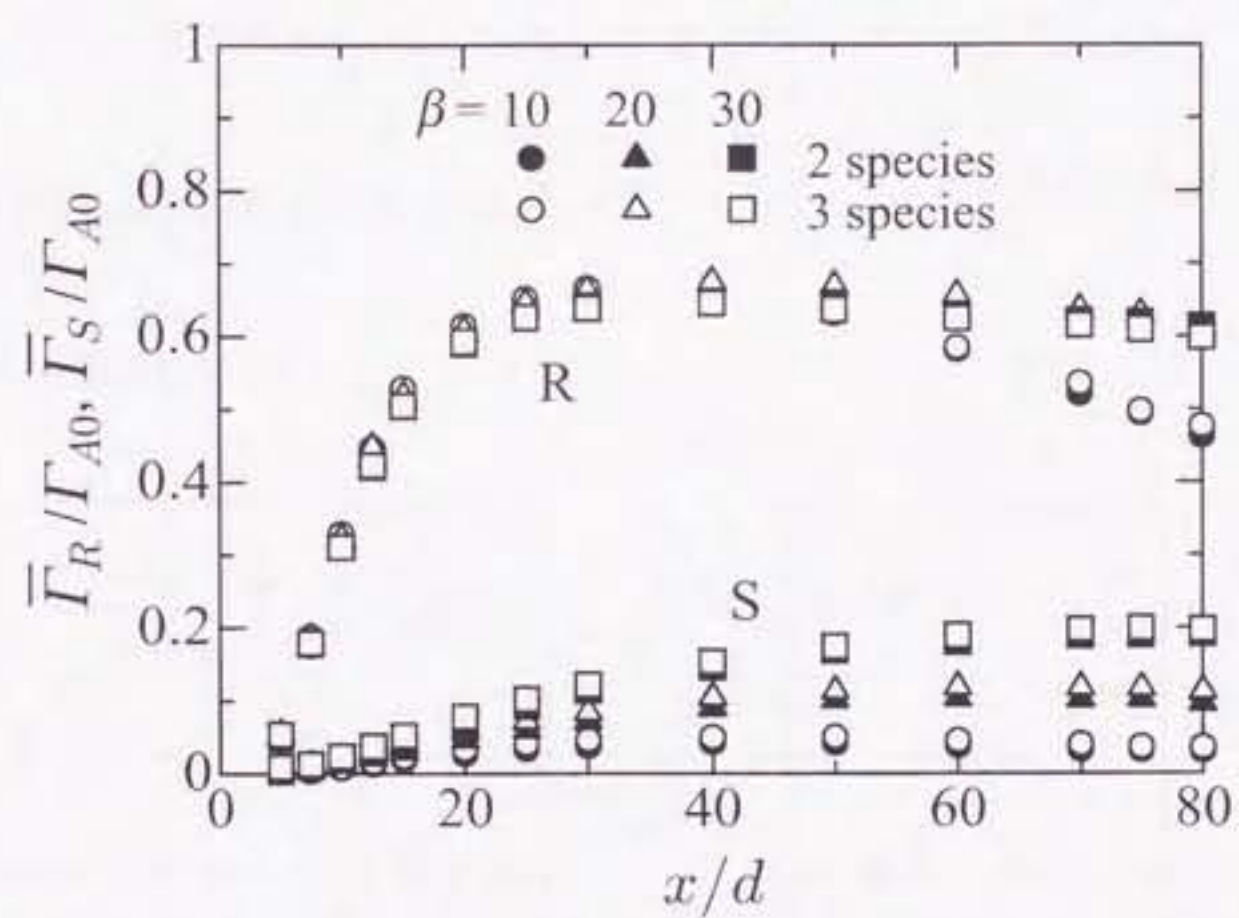


図 3.8 Downstream variation of mean concentrations of species R and S on the jet axis.

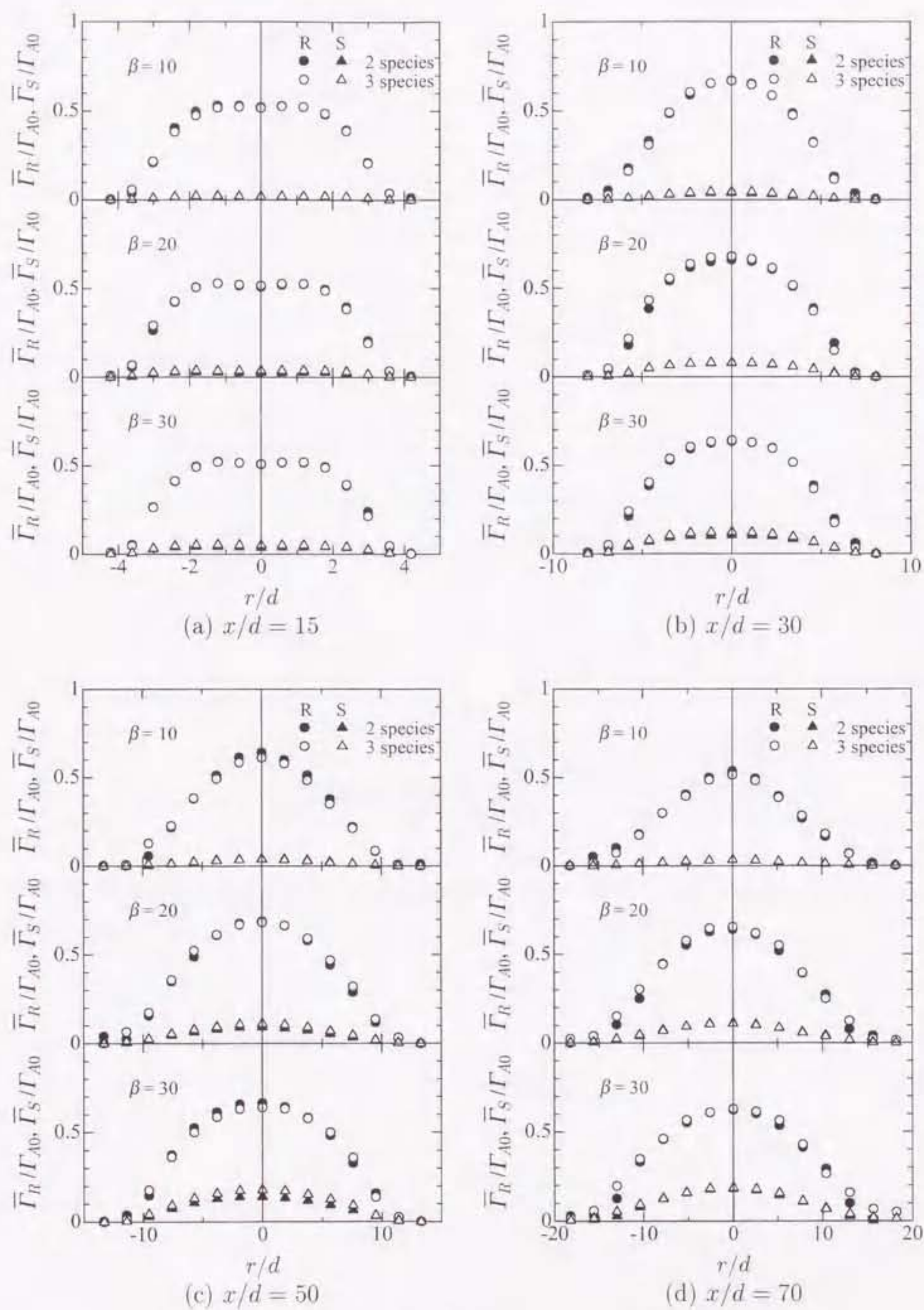


図 3.9 Radial profiles of mean concentrations of species R and S.

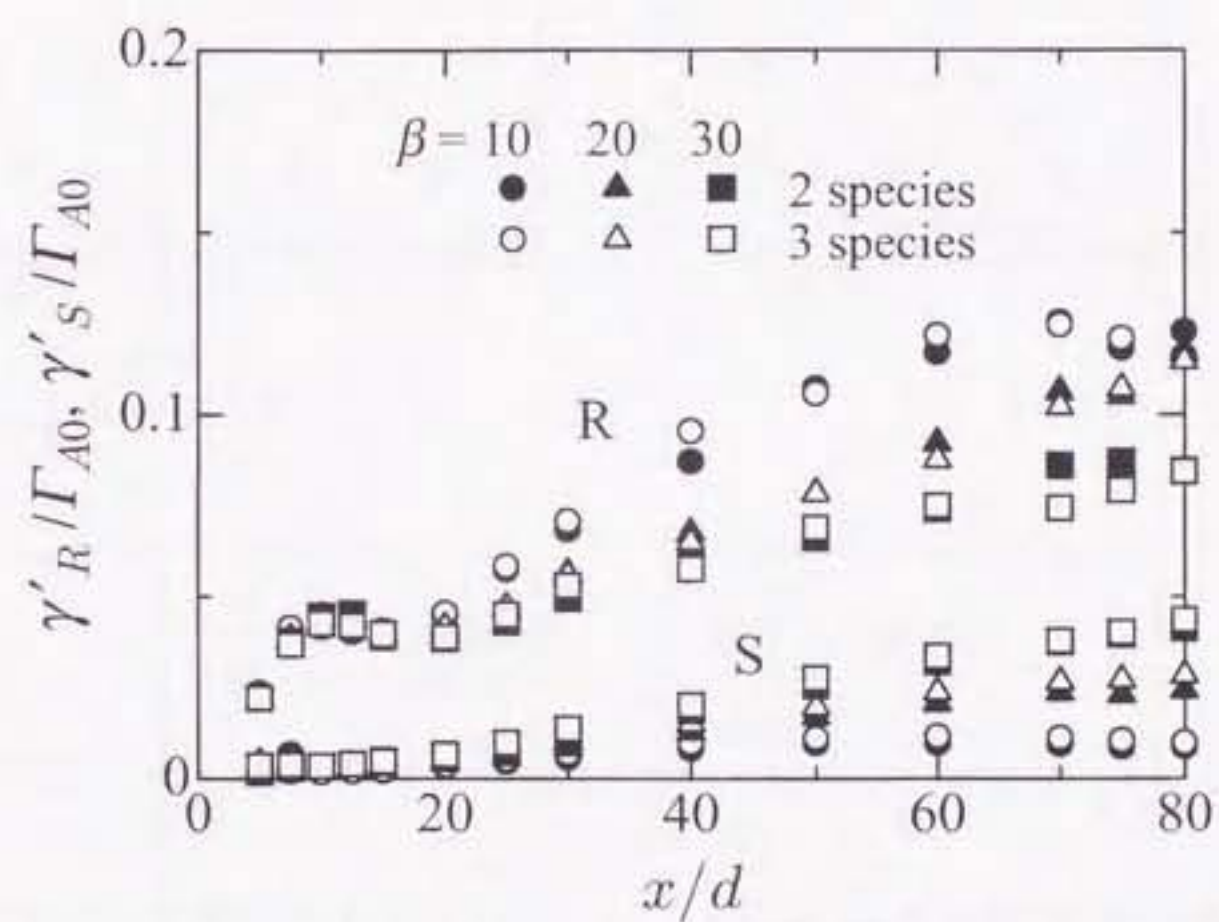


図 3.10 Downstream variation of concentration fluctuation r.m.s. values of species R and S on the jet axis.

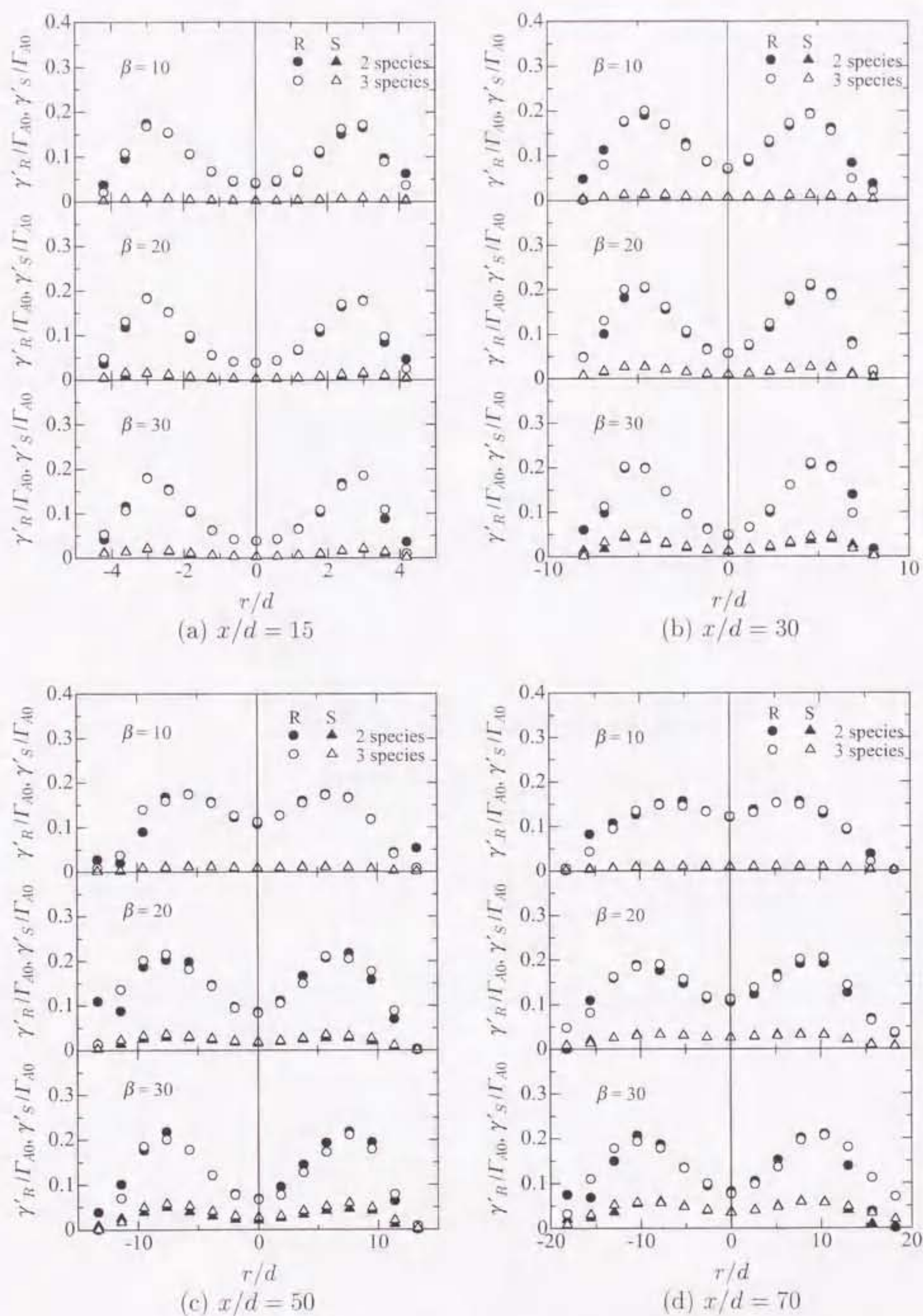


図3.11 Radial profiles of concentration fluctuation r.m.s. values of species R and S.

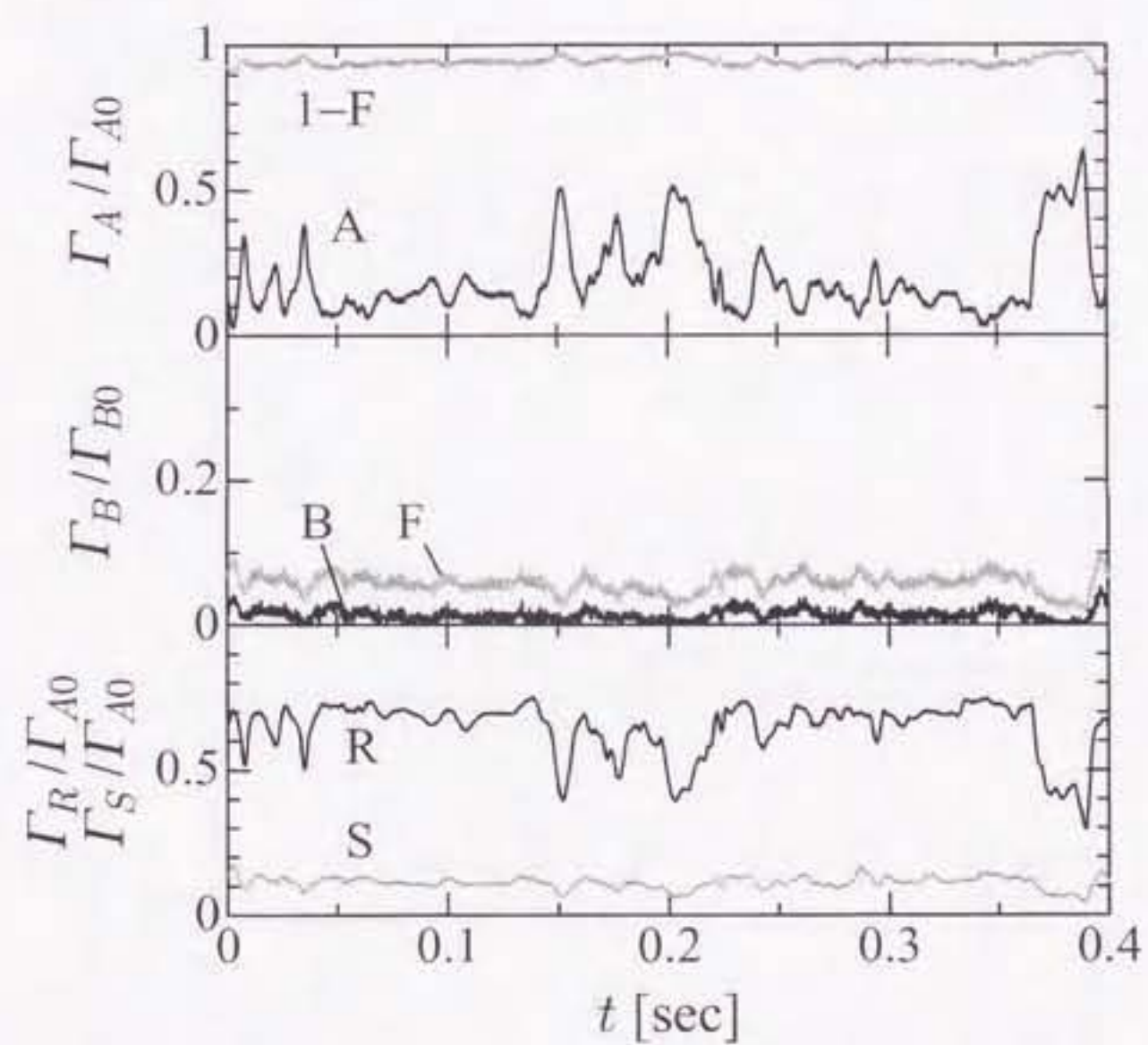


図 3.12 Example of instantaneous concentration on the jet axis at $x/d = 70$ when $\beta = 20$.

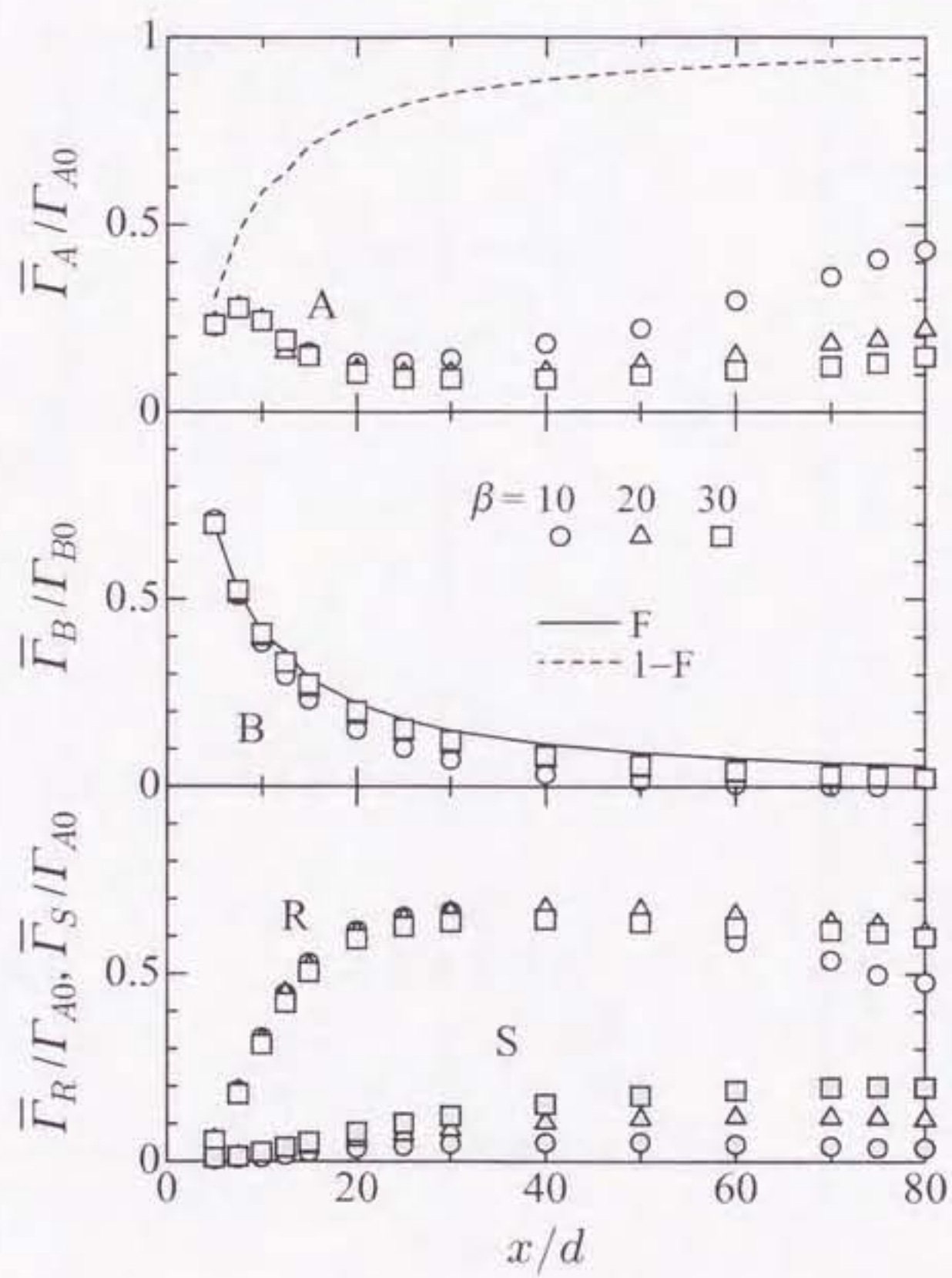


図 3.13 Downstream variation of mean concentration on the jet axis.

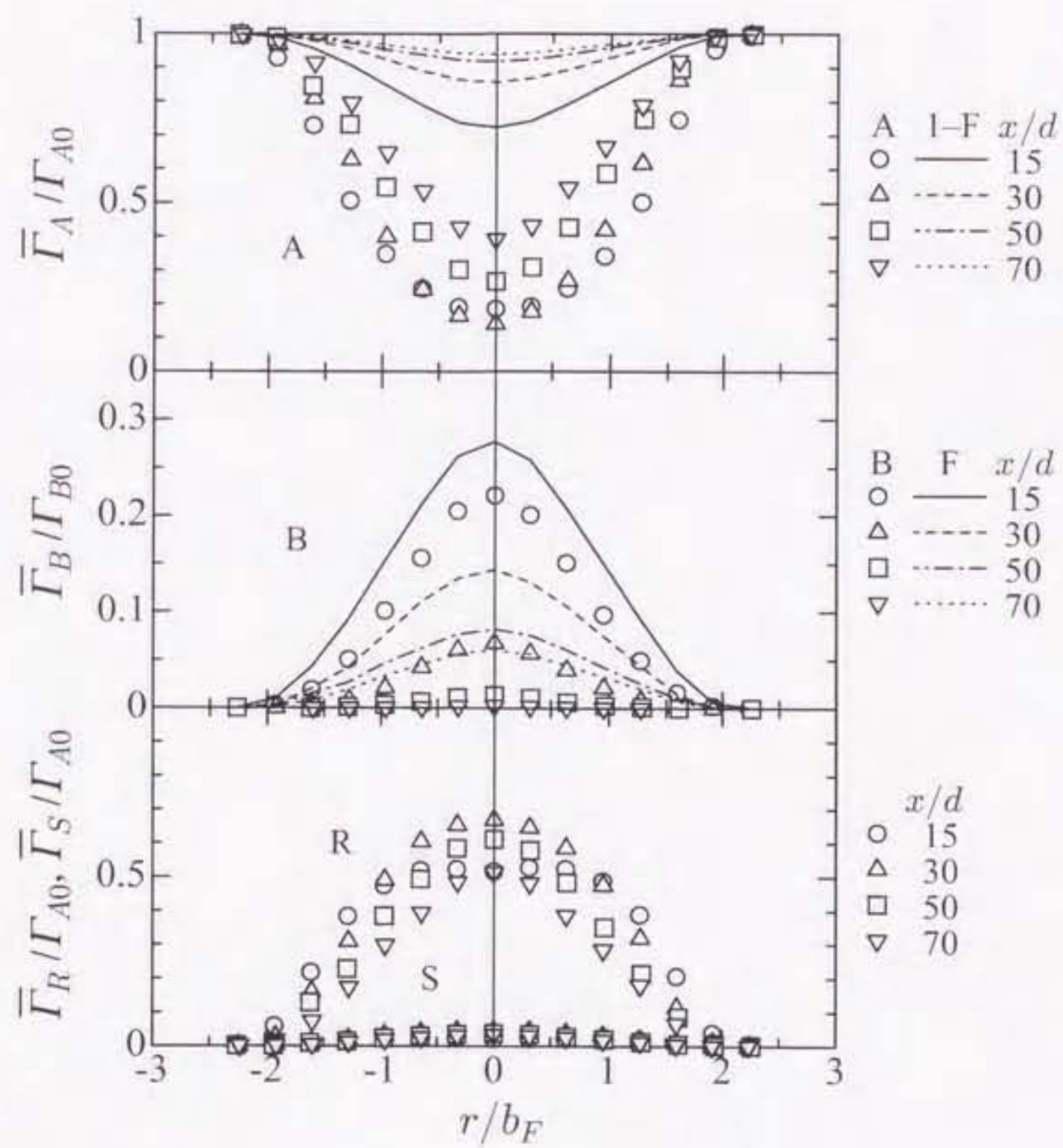


図 3.14 Radial profiles of mean concentration when $\beta = 10$.

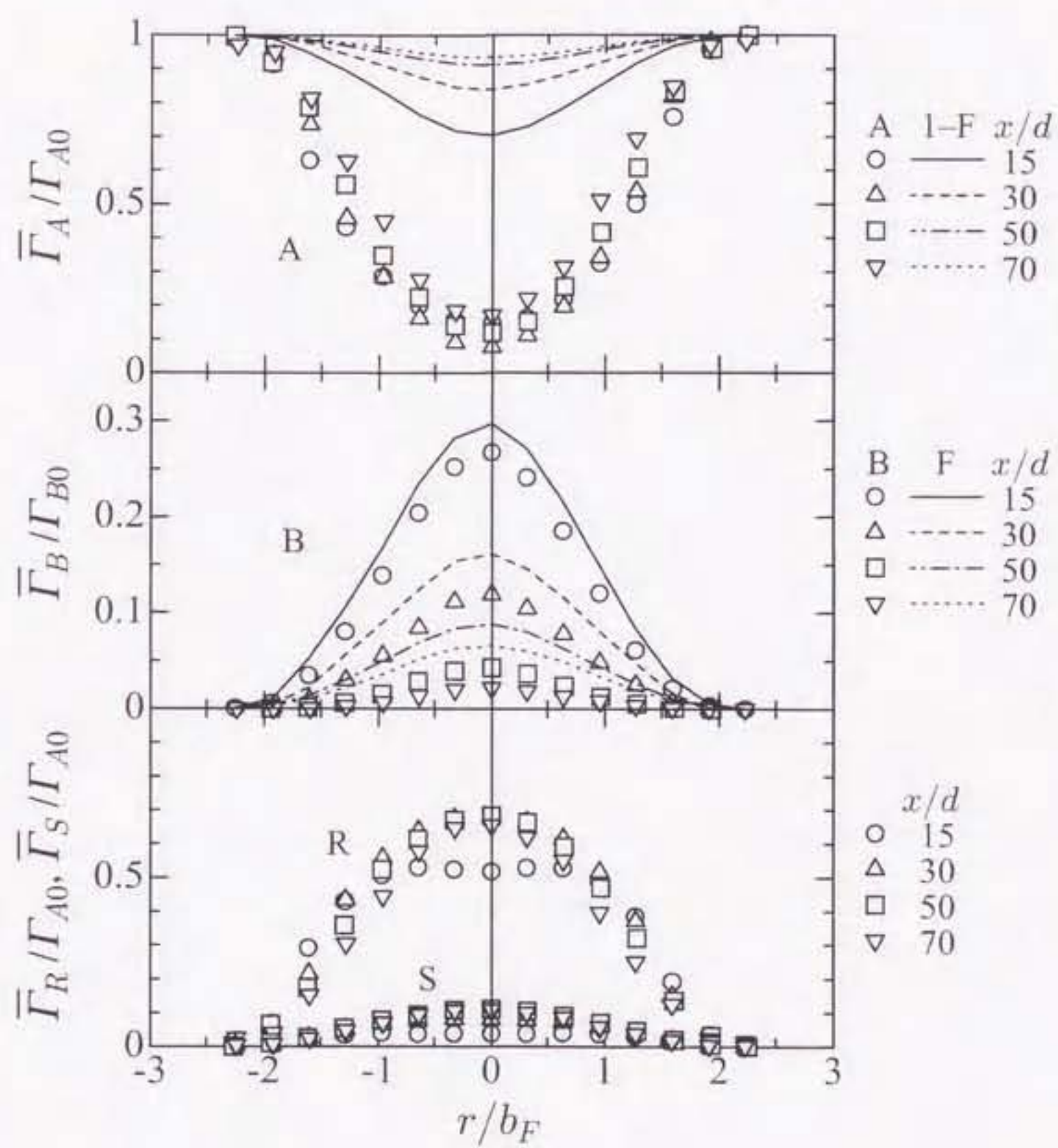


図 3.15 Radial profiles of mean concentration when $\beta = 20$.

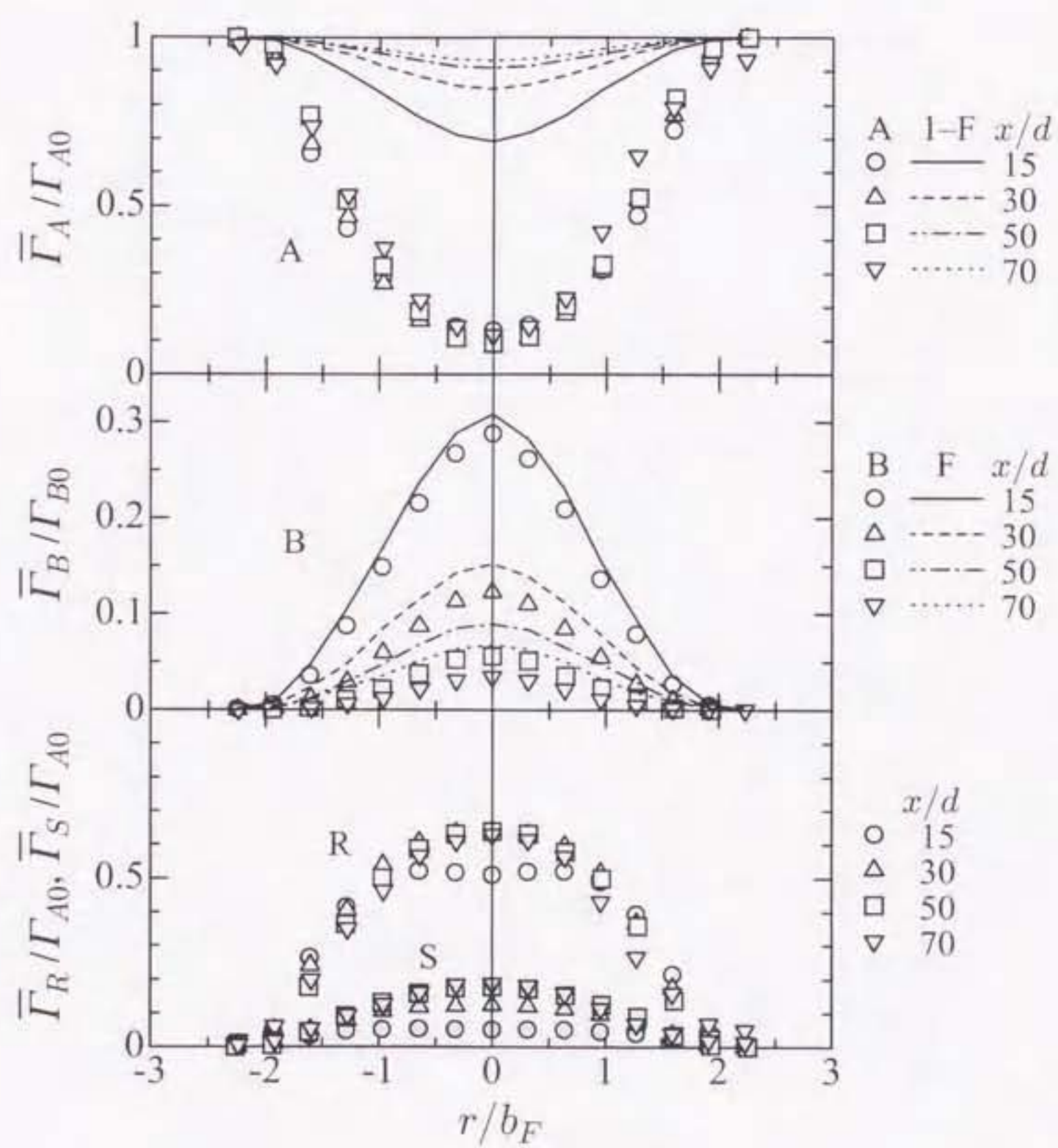


図 3.16 Radial profiles of mean concentration when $\beta = 30$.

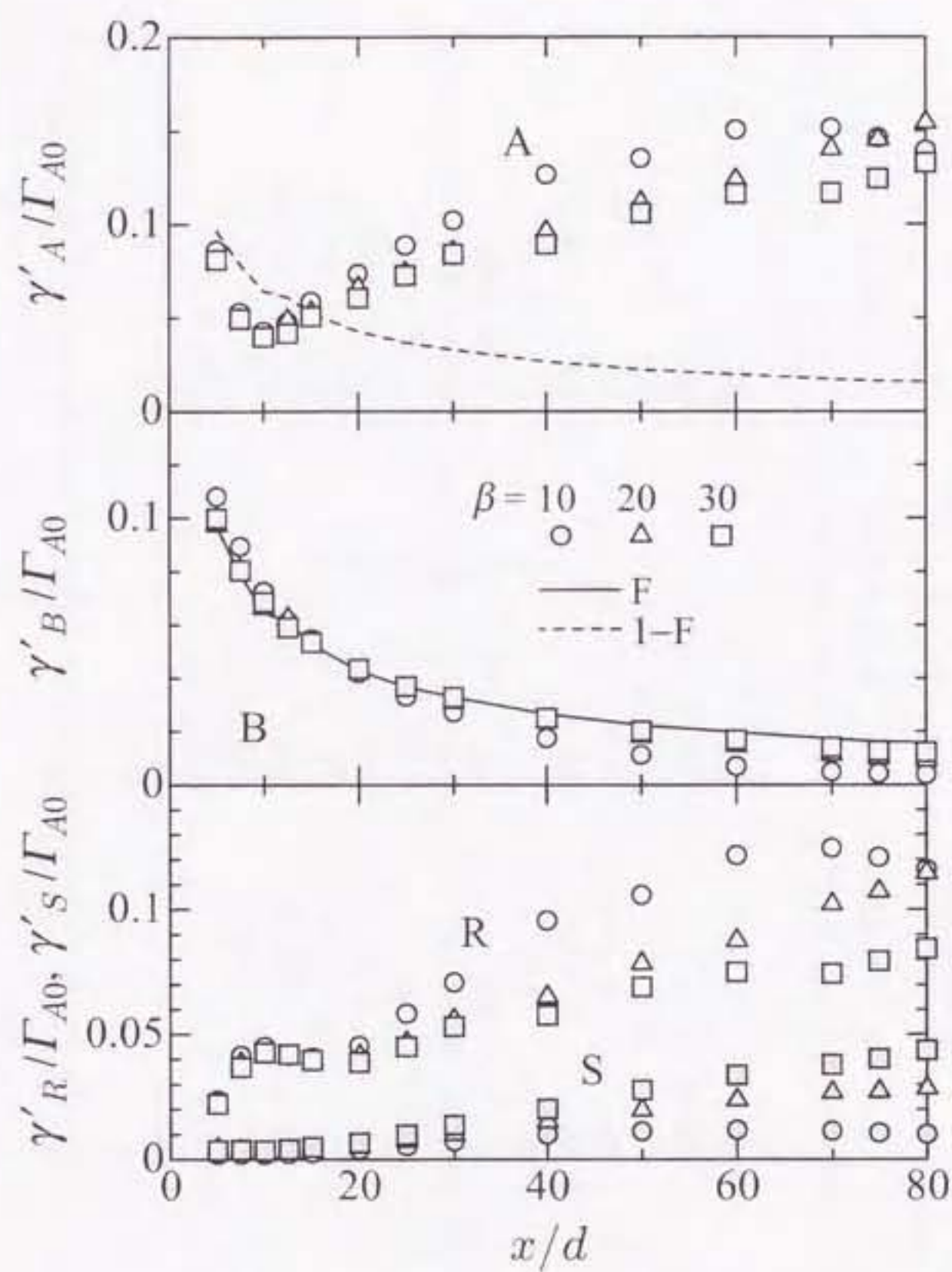


図 3.17 Downstream variation of concentration fluctuation r.m.s. value on the jet axis.

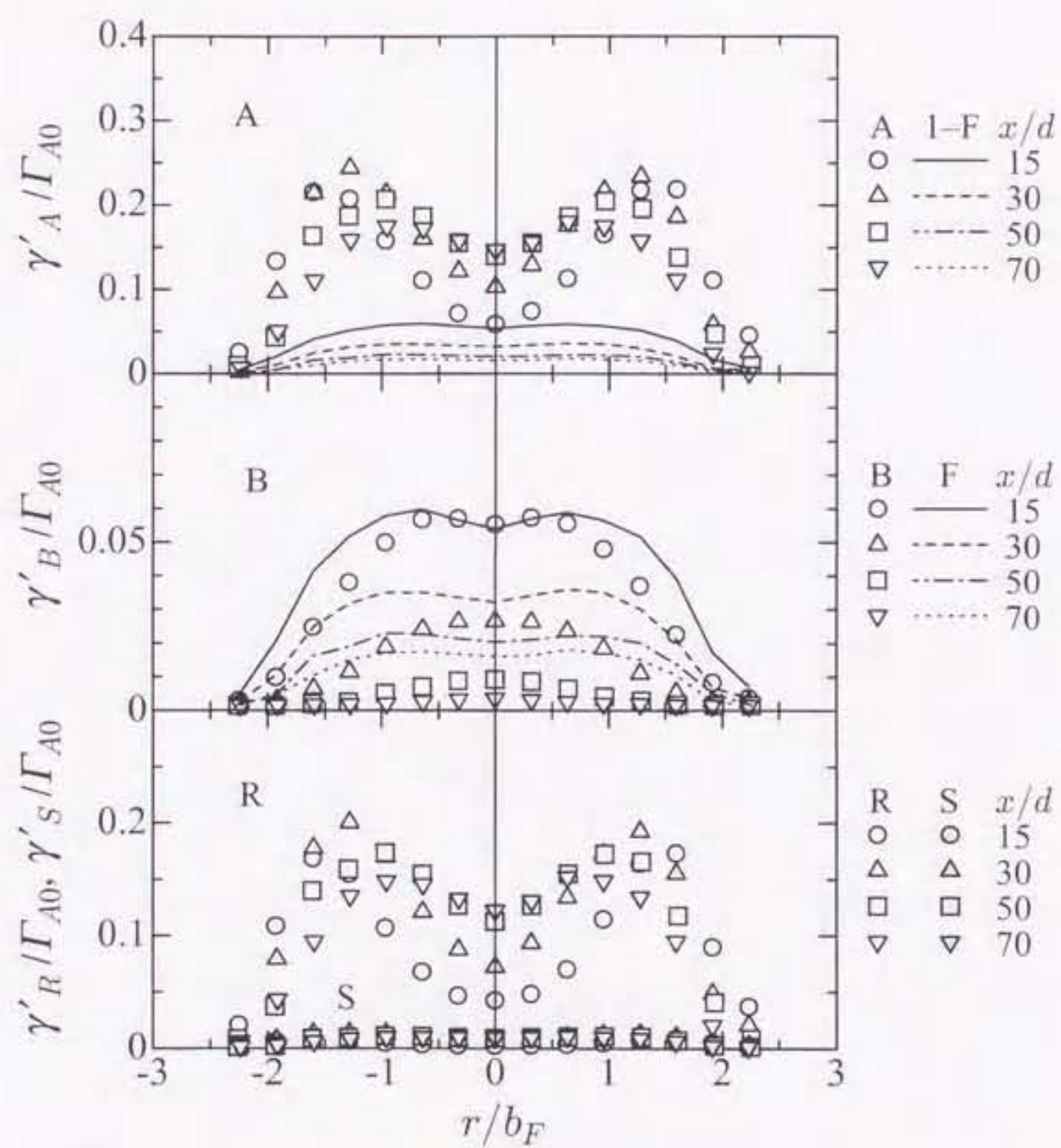


図 3.18 Radial profiles of concentration fluctuation r.m.s. value when $\beta = 10$.

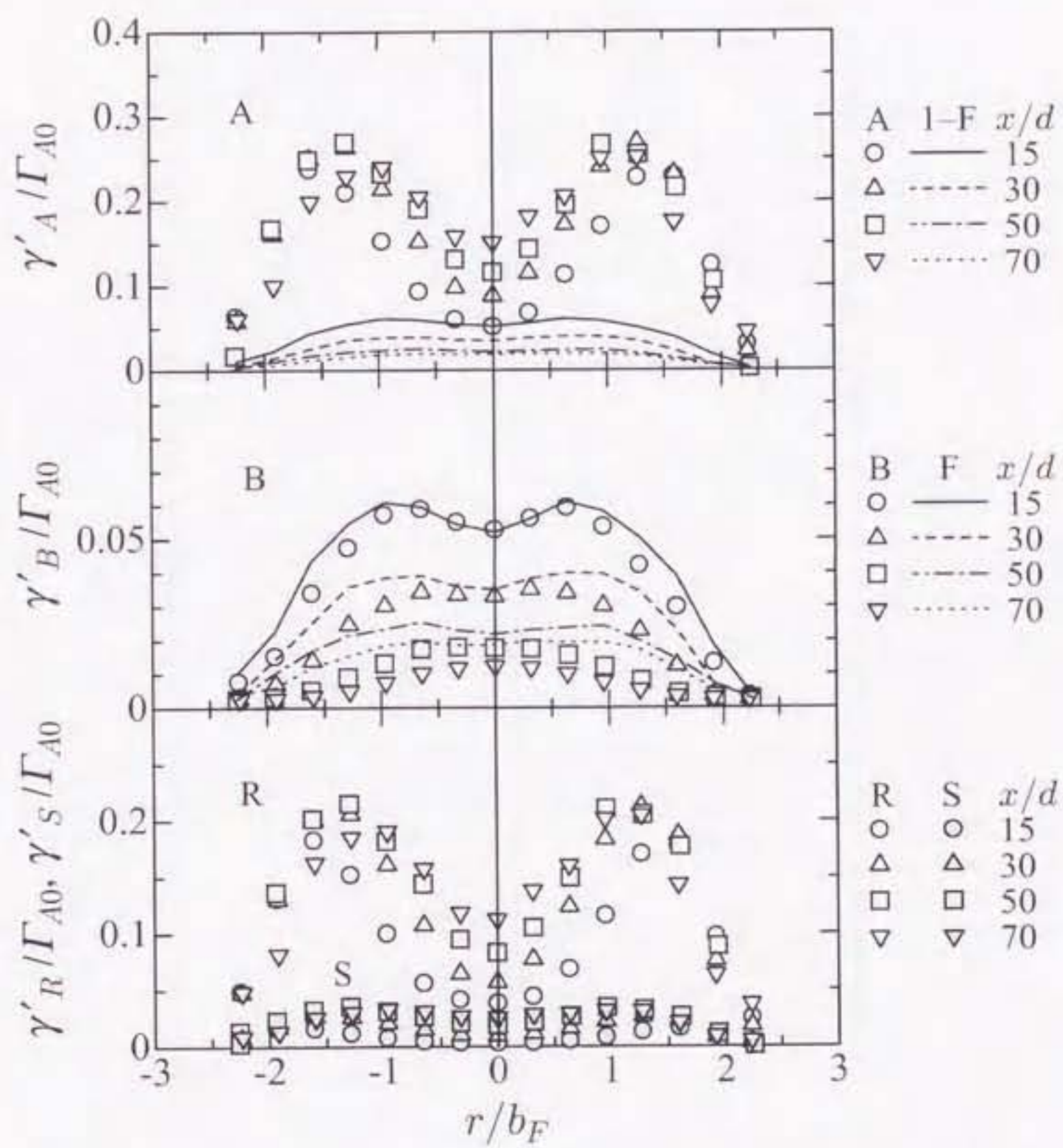


図 3.19 Radial profiles of concentration fluctuation r.m.s. value when $\beta = 20$.

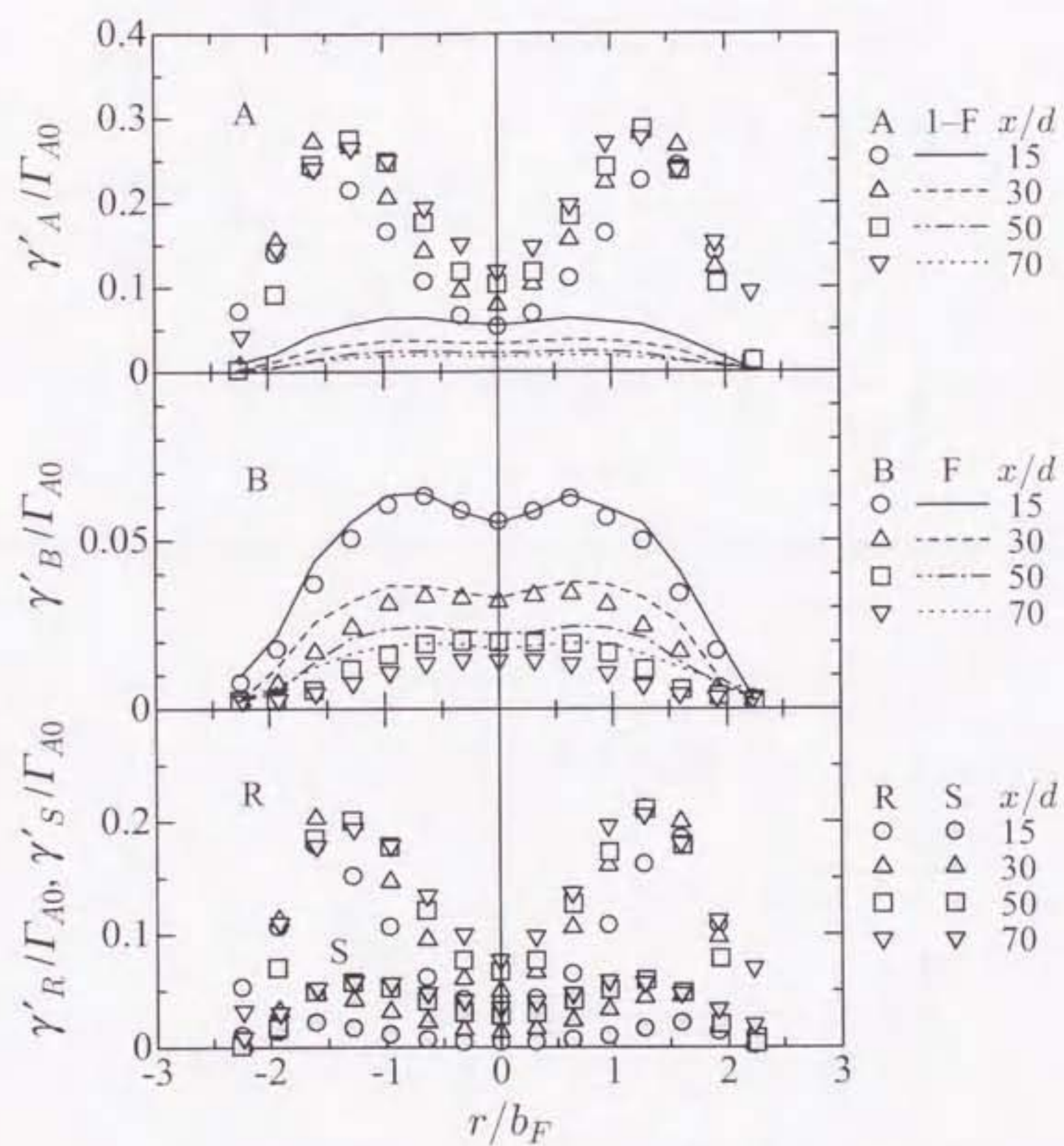


図 3.20 Radial profiles of concentration fluctuation r.m.s. value when $\beta = 30$.

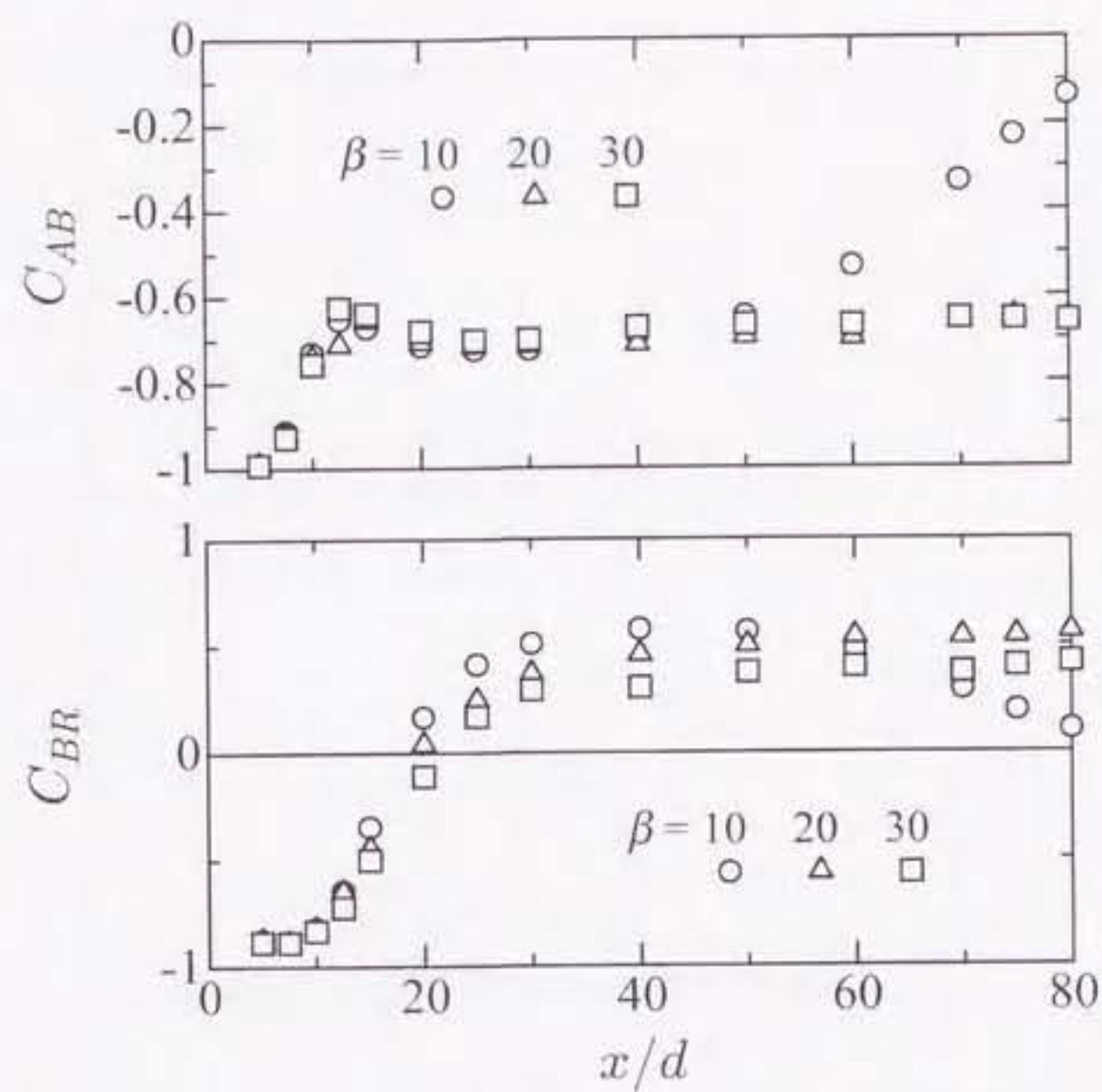


図 3.21 Downstream variation of correlation coefficient on the jet axis.

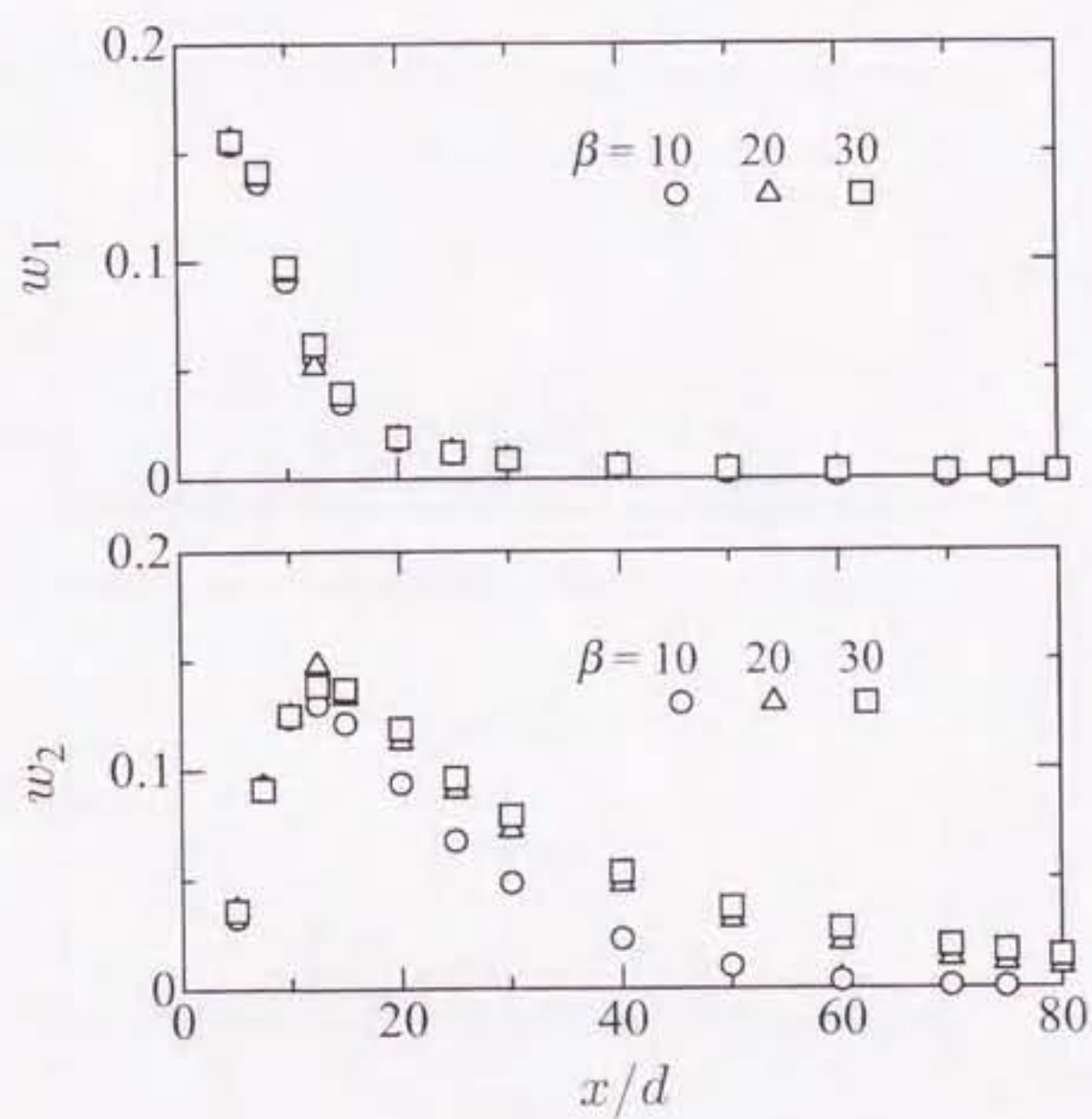


図 3.22 Downstream variation of mean reaction rate on the jet axis.

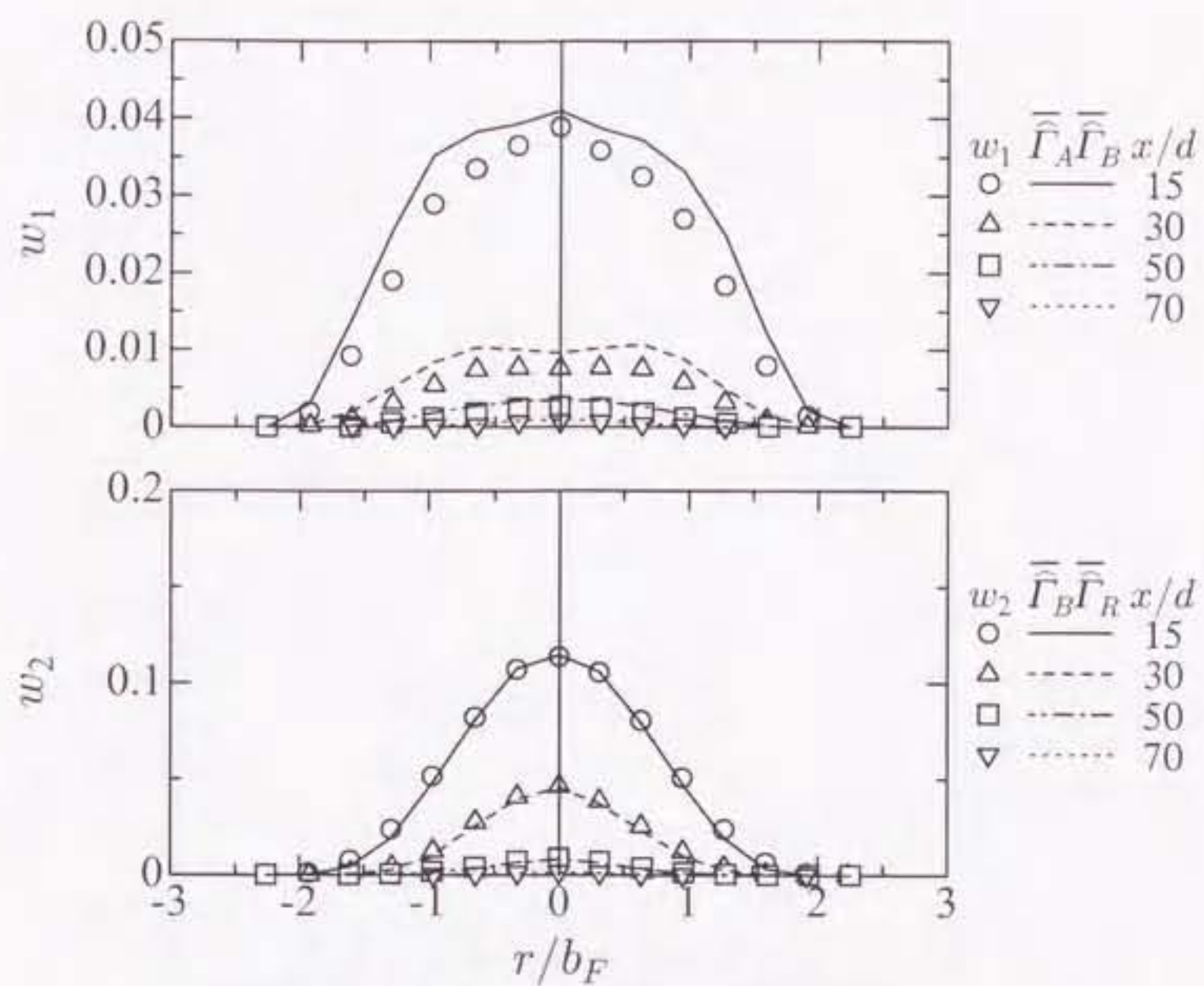


図 3.23 Radial profiles of mean reaction rate when $\beta = 10$.

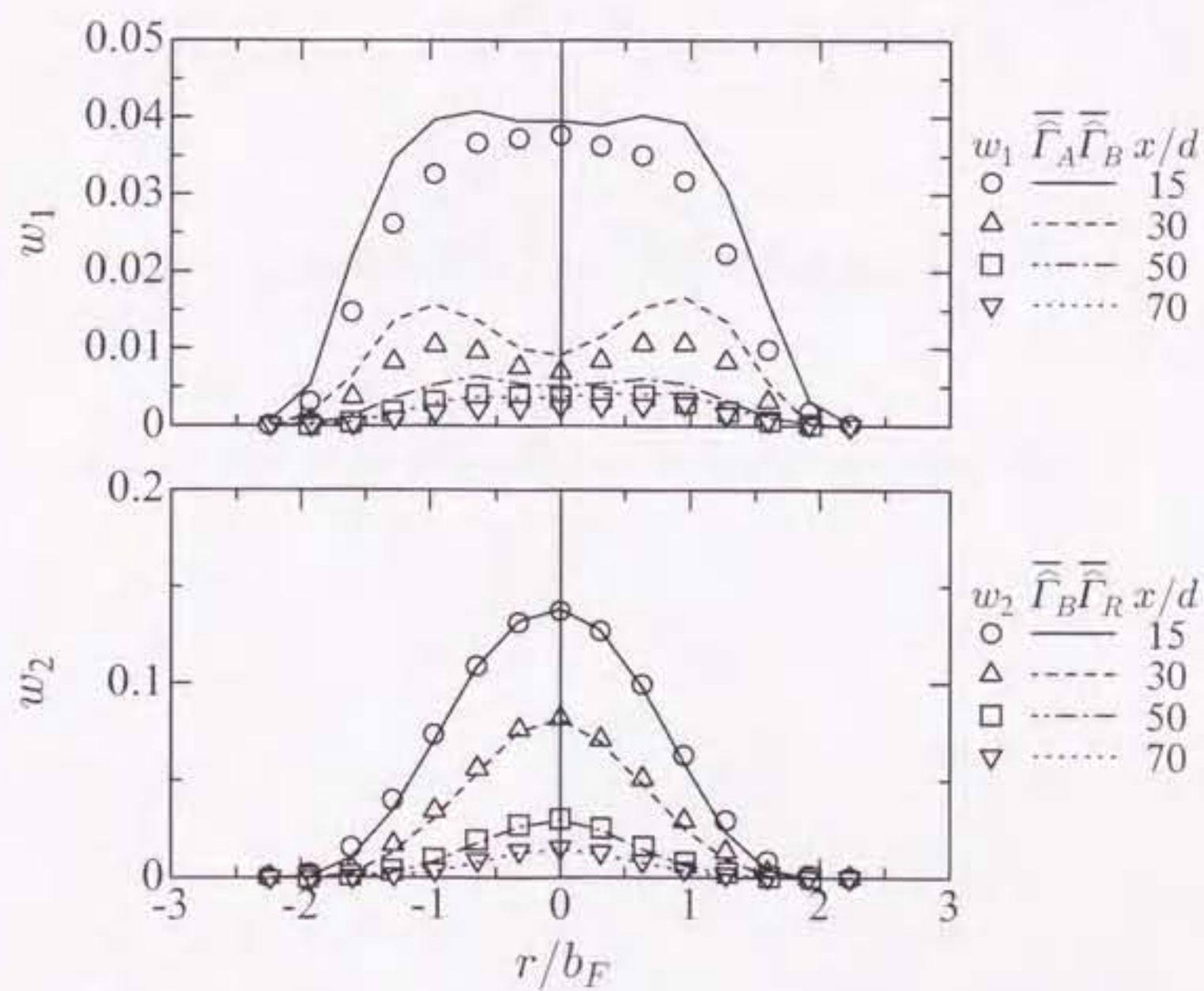


図 3.24 Radial profiles of mean reaction rate when $\beta = 20$.

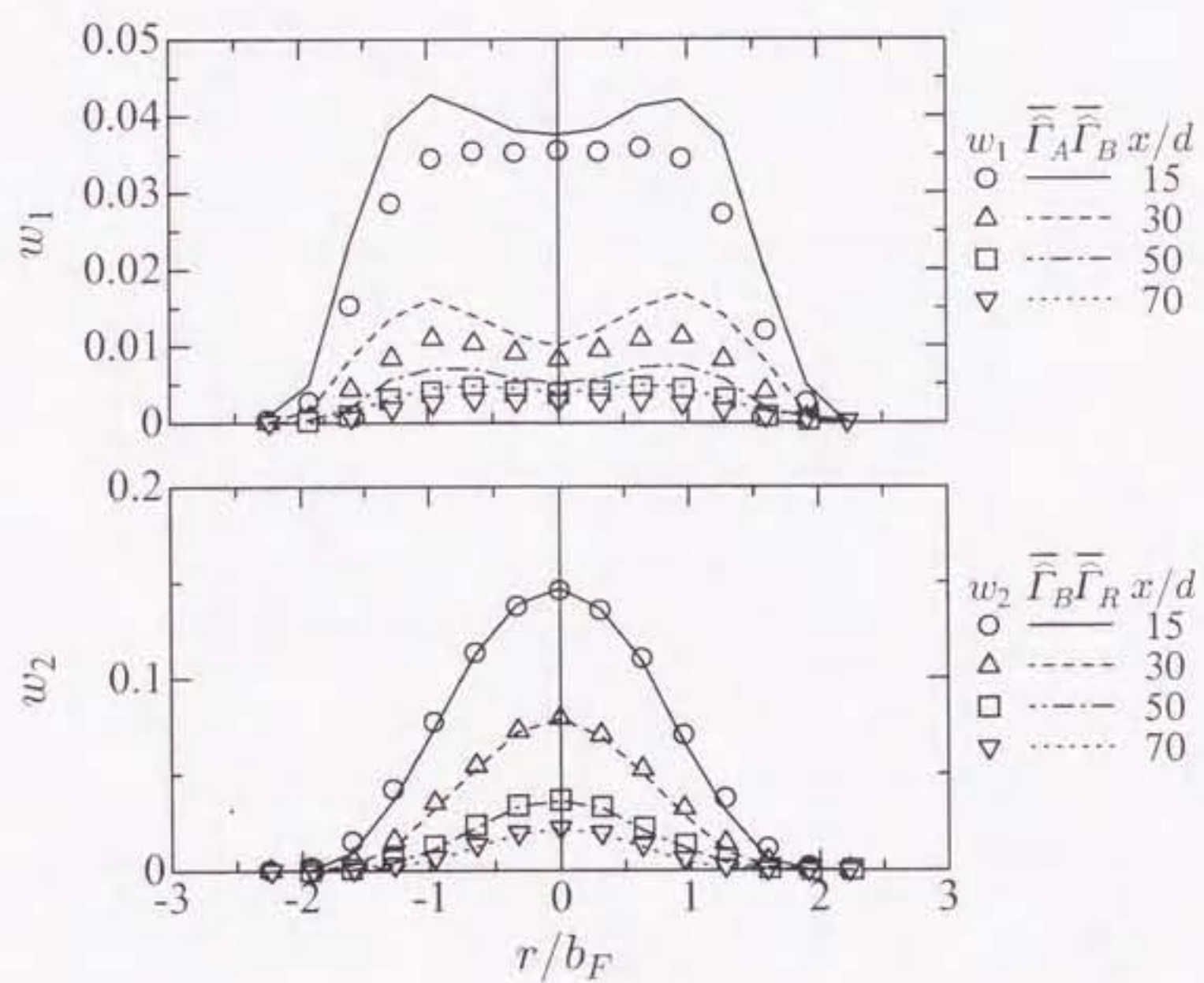


図 3.25 Radial profiles of mean reaction rate when $\beta = 30$.

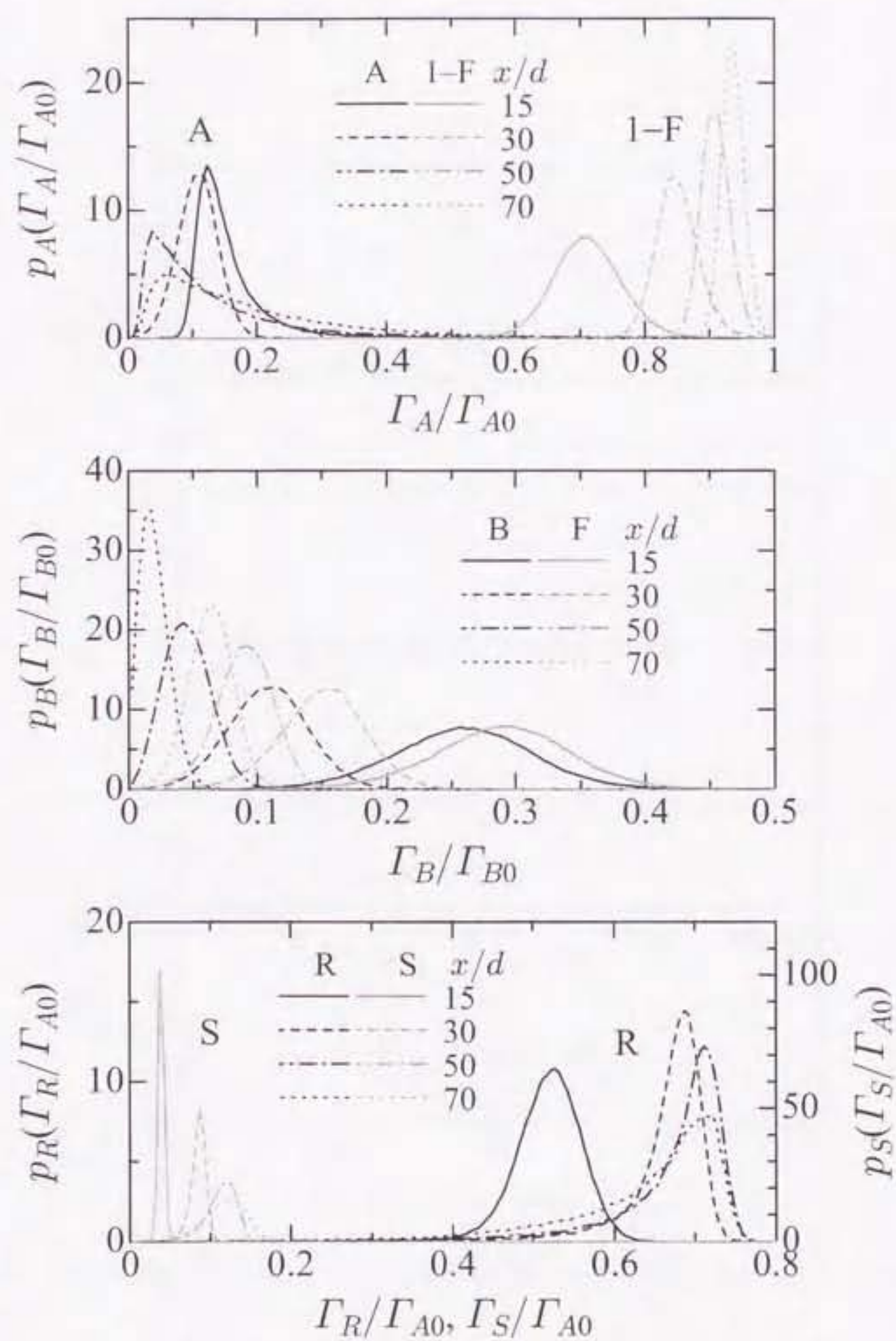


図 3.26 Downstream change of concentration PDF on the jet axis when $\beta = 20$.

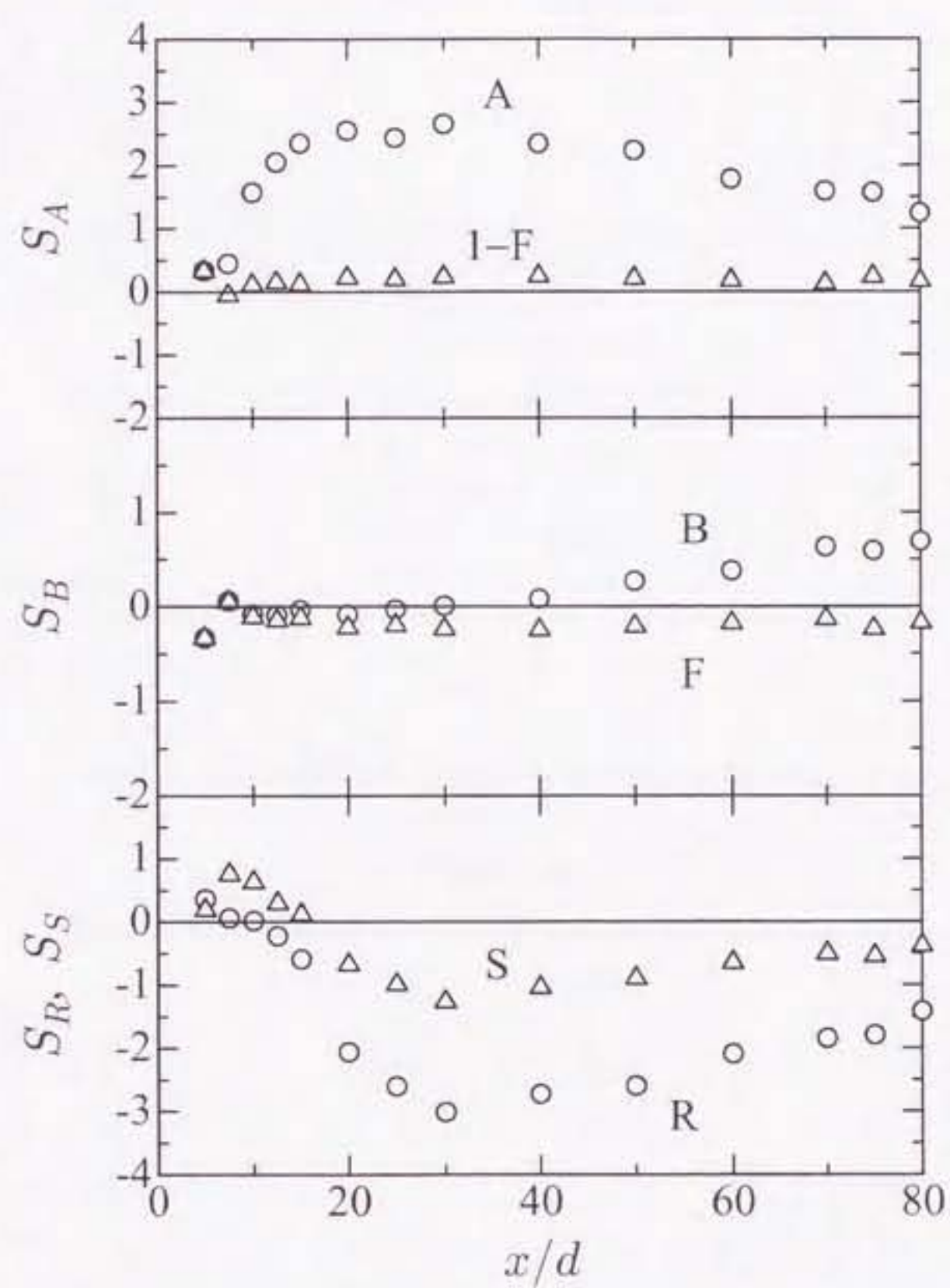
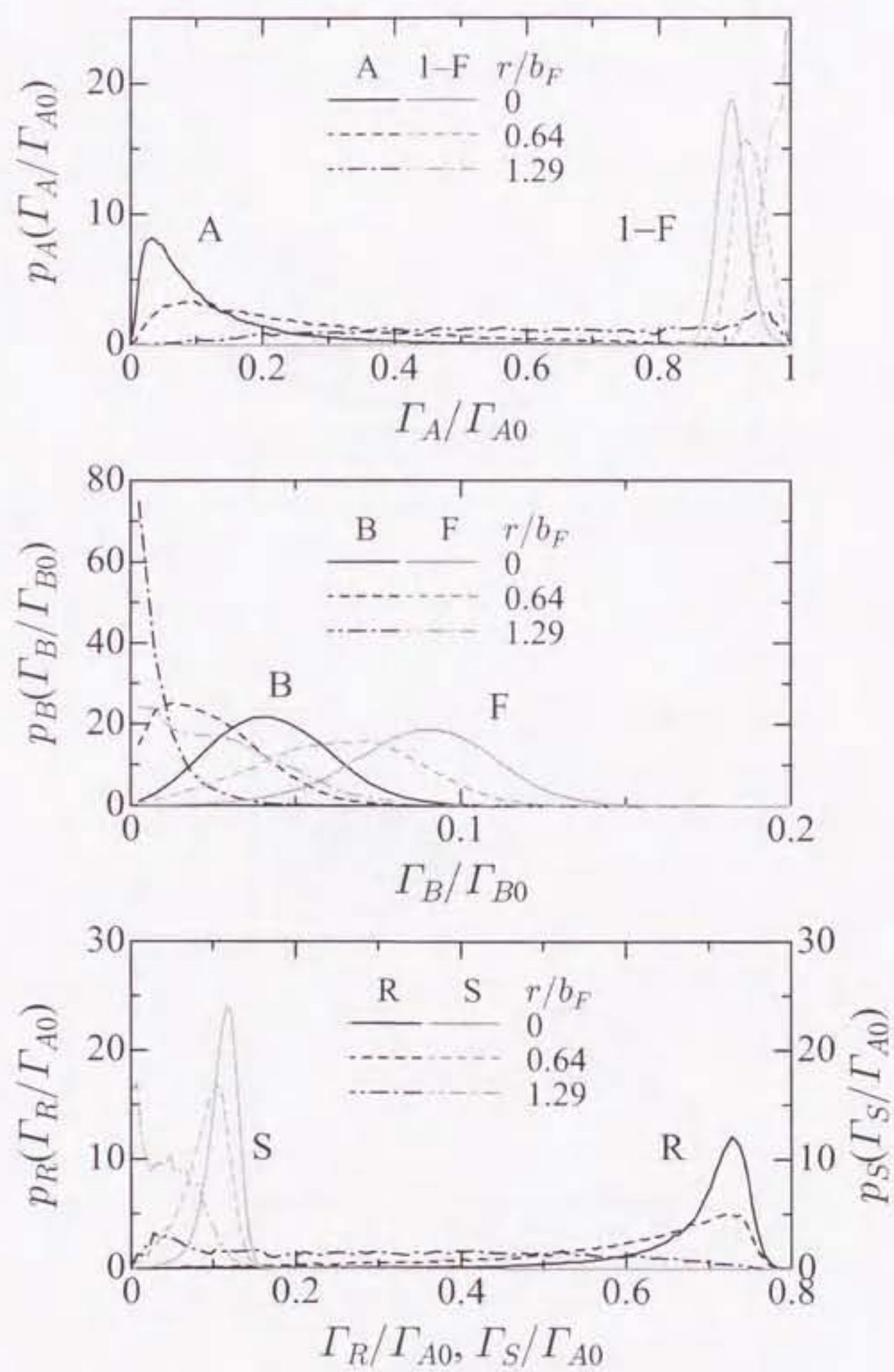
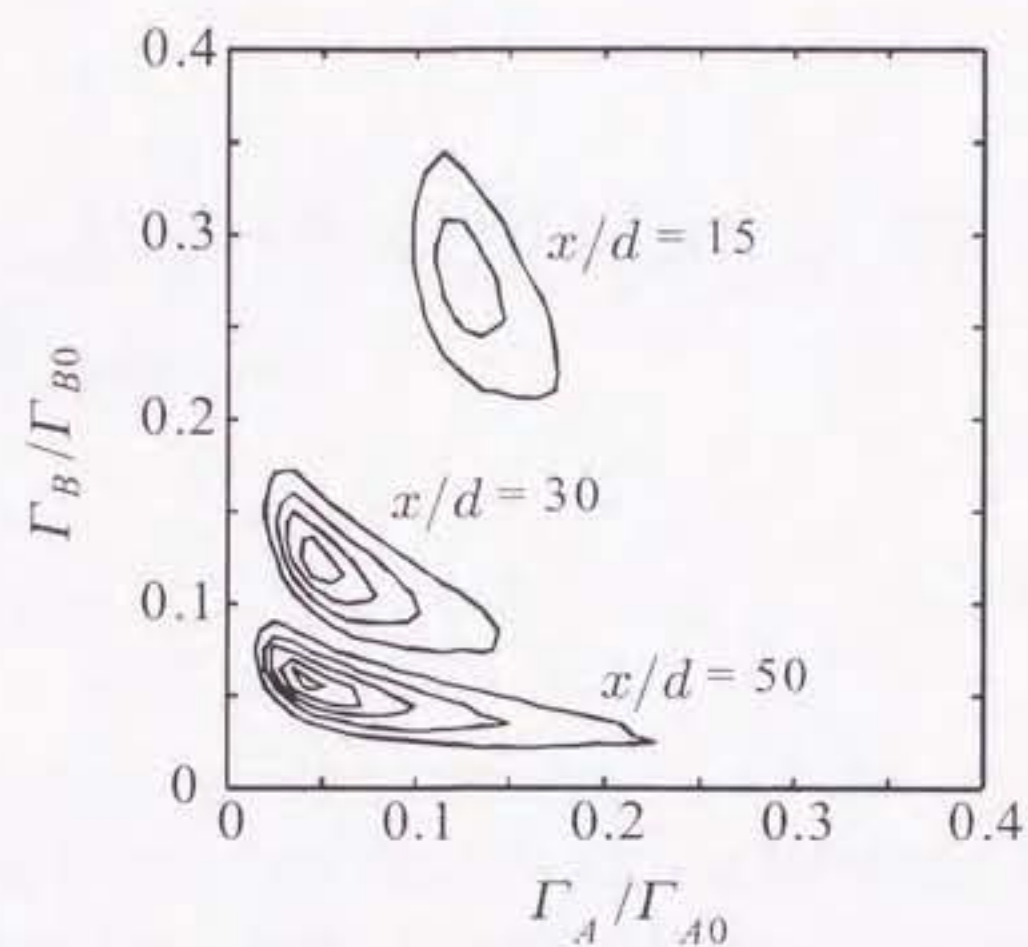
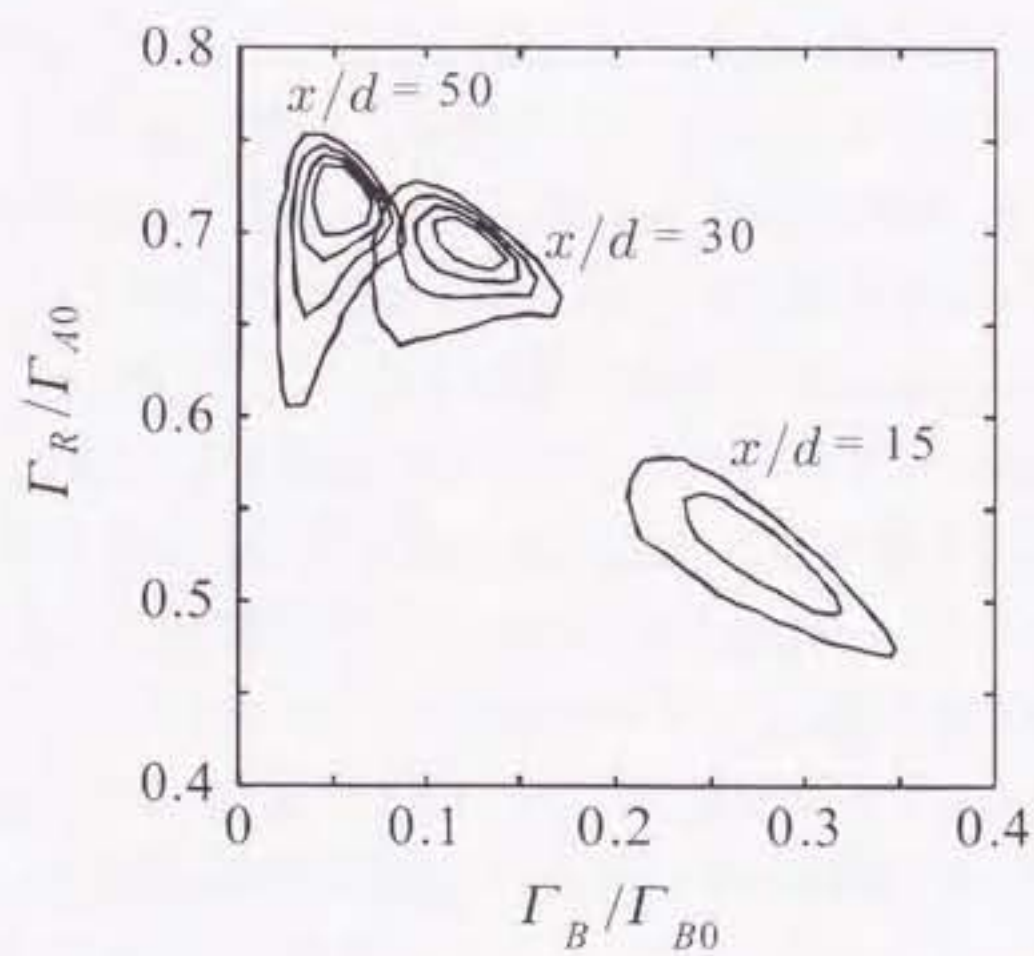


図 3.27 Downstream variation of skewness factor on the jet axis when $\beta = 20$.


 図 3.28 Radial change of concentration PDF at $x/d = 50$ when $\beta = 20$.



(a) Species A and B



(b) Species B and R

図 3.29 Contour of concentration joint PDF on the jet axis when $\beta = 20$.

第4章

PDF 法による液相反応性スカラー混合層の数値計算^[146]

4.1 緒言

第1章で詳述したように、確率密度関数(PDF)法は、濃度の分子拡散項を除いて化学反応項に仮定を含まないため、化学反応を伴う乱流拡散の問題に対して有効である[18]。しかし、PDF法はこれまで主に燃焼工学の分野で発展してきたため、Schmidt数が大きくそれだけ取扱いが難しい液相反応系に対する応用はほとんど行われていないようである。

そこで本章では、反応性乱流の数値的研究の第一歩として、液相に対するPDF法の応用を目的として数値計算を行った。計算対象としたのは、基本的な流れ場である格子乱流によって生成された、予混合のない2物質の2次反応を伴う反応性スカラー混合層の問題である。このような問題は、気相に対するBilgerらの研究[9]や液相に対するKomoriらの研究[14, 19]によって実験的に扱われている。また数値的には、Komoriらの2粒子モデル[24]があるが、このモデルでは2粒子の距離がKolmogorovスケールより小さくなったときに化学反応が起こると仮定されているため、モデルの適用範囲が連続的な混合界面を保つ領域と、大きな反応速度定数をもたない反応の場合に限られている。本章のPDF法による計算では、速度場に対しては単純化Langevinモデル[18]を使用し、分子拡散については基本的なモデルとして、Curlのモデル[118]とその修正モデル[119, 120]、さらに2項Langevinモデル[122]を採用した。計算結果をKomoriらの実験[14, 19]と比較することにより、従来系統的検証がなされていない液相に対するPDF法の有効性を示し、各種分子拡散モデルの評価を行った。

主な記号

C_0	: Kolmogorov 定数
C_ϕ	: 分子拡散のモデル定数
Da	: Damköhler 数
dt	: 時間増分
dW	: Wiener 過程の増分
F	: 混合分率
k	: 乱れエネルギー
k_R	: 反応速度定数
K	: 2 項 Langevin モデルに含まれる定数
N	: 確率粒子の数
R_{AB}	: 物質 A と B の濃度相関係数
S_{AB}	: 混合度
U_i, u_i	: 速度の i 方向成分とその変動値
x, y	: 座標系 (図 4.1 参照)
$\Gamma_\alpha, \gamma_\alpha$: 物質 α の濃度とその変動値
ϵ	: 単位質量当りの乱れエネルギー散逸率
τ	: 乱れの時間スケール
$\langle \rangle$: 期待値または平均値を表す

上付き添字

(n) : n 番目の確率粒子に付随する量を表す

下付き添字

0 : 初期濃度に関する量を表す

A, B, P : 物質 A, B および P を表す

その他の記号については、本文中で説明する。

4.2 計算方法

4.2.1 PDF の輸送方程式

非圧縮性流体に対する、速度・スカラー結合 PDF $f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ の輸送方程式は次式で与えられる [18].

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + V_j \frac{\partial f}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_j} \frac{\partial f}{\partial V_j} + \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} (w_\alpha f) \\ = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial V_j} \left[\left\langle -\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \frac{\partial p}{\partial x_j} \right| \mathbf{V}, \psi \right] f + \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\left\langle \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial x_i} \right| \mathbf{V}, \psi \right] f \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで、 \mathbf{V} および ψ はそれぞれ、速度ベクトル \mathbf{U} に対応するサンプル空間および各成分濃度の組をベクトルと考えた濃度ベクトル $\mathbf{\Gamma}$ に対応するサンプル空間、 \mathbf{x} は物理空間の座標、 t は時間である。さらに ρ は密度、 $\langle P \rangle$ は平均圧力、 p は変動圧力、 w_α は成分 α の化学反応による生成項、 τ_{ij} は粘性応力テンソル、 J_i^α は分子拡散によるフラックスを表す。また、 $\langle Q | \mathbf{V}, \psi \rangle$ は $\mathbf{U}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{V}$, $\mathbf{\Gamma}(\mathbf{x}, t) = \psi$ の下での Q の条件付平均を表す。

式 (4.1) の左辺はそれぞれ、非定常項、物理空間での f の輸送、平均圧力勾配による \mathbf{V} 空間での f の輸送、化学反応による ψ 空間での f の輸送を表し、右辺はそれぞれ、粘性応力と変動圧力による \mathbf{V} 空間での f の輸送、分子拡散による ψ 空間での f の輸送を表している。条件付平均を含む右辺の 2 項についてモデル化する必要がある。

本研究で用いた Lagrange 的な PDF 法では、計算領域の速度・スカラー結合 PDF $f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ を $N(t)$ 個の確率粒子の集合で近似する。時刻 t における、 n 番目の確率粒子の状態を次のように表す。

$$\mathbf{U}^{(n)}(t), \mathbf{\Gamma}^{(n)}(t), \mathbf{x}^{(n)}(t) \quad [n = 1, 2, \dots, N(t)] \quad (4.2)$$

このような N 個の確率粒子から作られる離散 PDF $f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t)$ を、 δ 関数を用いて

$$f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{V} - \mathbf{U}^{(n)}) \delta(\psi - \mathbf{\Gamma}^{(n)}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(n)}) \quad (4.3)$$

と定義すると、離散 PDF f_N と真の PDF f の関係は次式で表される [18].

$$f(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) = \langle f_N(\mathbf{V}, \psi; \mathbf{x}, t) \rangle \quad (4.4)$$

すなわち、離散 PDF の期待値が真の PDF である。

Lagrange 的な PDF 法は、この確率粒子の速度と濃度に対してモデリングを行い、それらを適当な初期条件と境界条件の下で積分することによって、PDF の数値解を計算する Monte Carlo 法である。以下の節では、本研究で用いた速度と濃度のモデルについて説明する。

4.2.2 速度

本研究では格子乱流中の混合層を考えるため、確率粒子の速度には次の単純化 Langevin モデル [18] を用いる。

$$dU_i^{(n)} = - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4}C_0 \right) \left(U_i^{(n)} - \langle U_i \rangle \right) \frac{dt}{\tau} + (C_0\epsilon)^{1/2} dW_i \quad (4.5)$$

ここで、速度増分は $dU_i = U_i(t+dt) - U_i(t)$, dt は時間増分, C_0 は Kolmogorov 定数, ϵ は単位質量当りの乱れエネルギー k の散逸率, τ は乱れの時間スケールで $\tau = k/\epsilon$, dW_i は平均値が 0 で共分散が $\langle dW_i dW_j \rangle = dt\delta_{ij}$ の等方的 Wiener 過程の増分を表す。

4.2.3 分子拡散

分子拡散には、最も基本的な Curl のモデル [118] とその修正モデル [119, 120], さらに 2 項 Langevin モデル [122] を採用し、それらを比較する。

Curl のモデルでは、 n 番目の確率粒子が分子拡散により他の粒子と混合する確率 $P^{(n)}$ が、

$$P^{(n)} = \frac{2C_\phi dt}{\tau[\mathbf{x}^{(n)}(t)]} \quad (4.6)$$

で与えられる。ここで、 C_ϕ は定数である。この確率で混合が起こるとき、ペアとなる確率粒子（ここでは m 番目とする）との平均値で濃度を置き換える。すなわち、

$$\Gamma_\alpha^{(n)}(t+dt) = \Gamma_\alpha^{(m)}(t+dt) = \frac{1}{2} (\Gamma_\alpha^{(n)} + \Gamma_\alpha^{(m)}) \quad (4.7)$$

ここで、右辺は時刻 t における状態を表すものとする。混合するペアの確率粒子には、混合が局所的に起こるということから、物理空間で最も近い確率粒子を選ぶことにする。

修正 Curl モデルは、確率粒子のペア間で混合が起こる点で Curl のモデルと同じであるが、混合確率と混合割合を次のように修正したものである [119, 120, 121]。

$$P^{(n)} = \frac{3C_\phi dt}{\tau[\mathbf{x}^{(n)}(t)]} \quad (4.8)$$

$$\Gamma_\alpha^{(n)}(t+dt) = (1 - \xi_{\text{uni}})\Gamma_\alpha^{(n)} + \frac{1}{2}\xi_{\text{uni}} (\Gamma_\alpha^{(n)} + \Gamma_\alpha^{(m)}) \quad (4.9a)$$

$$\Gamma_\alpha^{(m)}(t+dt) = (1 - \xi_{\text{uni}})\Gamma_\alpha^{(m)} + \frac{1}{2}\xi_{\text{uni}} (\Gamma_\alpha^{(n)} + \Gamma_\alpha^{(m)}) \quad (4.9b)$$

ここで、 ξ_{uni} は $0 < \xi_{\text{uni}} < 1$ の一様乱数である。 $\xi_{\text{uni}} = 0$ のとき混合は起こらず、 $\xi_{\text{uni}} = 1$ のときに Curl のモデルとなる。

最後に、2項 Langevin モデル [122] では、通常の Langevin モデル [18] が濃度の有界性を満たすように、乱数として2項分布乱数を用いる。さらに混合の初期における PDF の変化が DNS の結果に一致するように修正された次式に従って、各確率粒子の濃度が変化すると仮定する [122]。

$$d\Gamma^{(n)} = -\frac{1}{2} \left[1 + K \left(1 - \frac{\langle \gamma^2 \rangle}{\gamma_*^2} \right) \right] \frac{C_\phi}{\tau} (\Gamma^{(n)} - \langle \Gamma \rangle) dt + \left[K \left(1 - \frac{(\gamma^{(n)})^2}{\gamma_*^2} \right) \frac{C_\phi}{\tau} \langle \gamma^2 \rangle dt \right]^{1/2} \xi_{\text{bin}} \quad (4.10)$$

ここで、 K は定数、 ξ_{bin} は正規化された2項分布乱数を表す。 γ_* は $\gamma^{(n)}$ が正のときは変動分が取りうる最大値 γ_{max} 、負のときは最小値 γ_{min} をとる量である。また、 ξ_{bin} は濃度の上限と下限を満たすように生成される。なお上式では簡単のため、成分を表す添字 α は省略している。

4.2.4 位置および化学反応

確率粒子の位置および化学反応についてはモデル化する必要がないため、それらの増分は次式で計算される。これが本研究で用いた Lagrange 的な PDF 法の大きな利点である。

$$dx_i = U_i dt \quad (4.11)$$

$$d\Gamma_\alpha = w_\alpha dt \quad (4.12)$$

4.3 計算条件

本研究で計算対象とした液相格子乱流中の反応スカラー場を図 4.1 に示す。格子間隔 M の乱流格子の上流から、予混合のない状態で反応物質 A および B (初期濃度はそれぞれ Γ_{A0} および Γ_{B0}) を等速度 \bar{U} で流す。そして、下流には物質 A, B および 2 次反応：



による生成物 P からなるスカラー混合層が形成される。計算対象とした Komori らの実験 [14, 19] は、 $M = 2 \text{ cm}$ 、 $\bar{U} = 25 \text{ cm/s}$ 、したがって格子 Reynolds 数 $Re_M = 5000$ で行われたものである。

この問題は、PDF のスパン方向への一様性から、2次元と考えることができるため、座標系は流れ方向に x 軸、それに垂直な方向に y 軸をとり、速度については $\mathbf{U} = (U_x, U_y)$ を考えた。また濃度については、全ての物質に対して分子拡散係数が等しいと仮定して、混合分率 F と生成物質 P の濃度 Γ_P 、 $\mathbf{\Gamma} = (F, \Gamma_P)$ について計算を行った。ここで、混合

分率 F は保存スカラー量であり, Bilger ら [9] によれば, 今の場合物質 A と B の濃度 Γ_A, Γ_B と F, Γ_P には次のような関係がある.

$$\Gamma_A - \Gamma_B = F(\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}) - \Gamma_{B0} \quad (4.14a)$$

$$\Gamma_A + \Gamma_P = F\Gamma_{A0} \quad (4.14b)$$

$$\Gamma_B + \Gamma_P = (1 - F)\Gamma_{B0} \quad (4.14c)$$

すると, Γ_A, Γ_B は上式 (4.14b), (4.14c) を使用すれば, F と Γ_P より計算できる. 2 項 Langevin モデルにおけるこの計算方法の詳細は Hulek ら [147] を参照されたい.

なお以下では, 変数はすべて M, \bar{U}, Γ_{A0} および Γ_{B0} で無次元化してあるものとする. この時, 流れの時間スケールと化学反応の時間スケールの比である Damköhler 数 Da は,

$$Da = \frac{Mk_R(\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0})}{\bar{U}} \quad (4.15)$$

で定義される. ここで, k_R は反応速度定数である. さらに, 混合分率の化学量論値 F_S は次式で与えられる.

$$F_S = \frac{\Gamma_{B0}}{\Gamma_{A0} + \Gamma_{B0}} \quad (4.16)$$

速度に対する Langevin モデルでは, ϵ または τ のいずれかをモデル化しなければならない. 本計算では, τ を y 方向には一定と仮定し, Komori らの実験 [19] における乱れの減衰:

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = 0.0556x^{-1.59} \quad (4.17)$$

から, 下流方向には次のように変化すると仮定した.

$$\tau = \frac{k}{\epsilon} = \left(\frac{3}{2} \langle u_x^2 \rangle \right) / \left(-\frac{3}{2} \frac{d\langle u_x^2 \rangle}{dx} \right) = 0.629x \quad (4.18)$$

Kolmogorov 定数は, Lagrange の時間スケール T_L :

$$T_L = \frac{4}{3C_0} \tau \quad (4.19)$$

を通して, 乱流拡散係数と関係している. Pope [104] によると, 単純化 Langevin モデルでは C_0 は普遍定数ではなく一種のモデルパラメータであり, その値は Reynolds 数に依存する. 本研究では混合層の幅が実験と一致するように $C_0 = 1.1$ とした. この値は Pope の用いている値 [18] $C_0 = 2.1$ に比べると小さいが, 計算対象とした Komori らの実験 [14, 19] の Reynolds 数が比較的小さいためと考えられる.

濃度の計算に必要な C_ϕ は, 濃度変動の減衰が実験と一致するように $C_\phi = 0.44$ とした. また 2 項 Langevin モデルに含まれる定数 K は, Valiño ら [122] にしたがって $K = 2.1$ とした.

Damköhler 数は、適度に速い反応の実験 [14] [$k_R = 0.047 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $\Gamma_{A0} = \Gamma_{B0} = 100 \text{ mol/m}^3$] に対応する $Da = 0.752$ に対して計算を行った。さらに、保存スカラー理論 [9] を用いて、 $Da \rightarrow 0$ (無反応の実験に対応) と $Da \rightarrow \infty$ (瞬間的な反応 $Da = O(10^8)$ の実験に対応) を次式より求めた。

- $Da \rightarrow 0$

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \Gamma_A = F \quad (4.20)$$

$$\lim_{Da \rightarrow 0} \Gamma_B = 1 - F \quad (4.21)$$

- $Da \rightarrow \infty$

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \Gamma_A = \frac{F - F_S}{1 - F_S} H(F - F_S) \quad (4.22)$$

$$\lim_{Da \rightarrow \infty} \Gamma_B = \frac{F_S - F}{F_S} H(F_S - F) \quad (4.23)$$

ここで、 H は Heaviside の単位ステップ関数である。

計算領域は $2 \leq x \leq 20$, $-2.5 \leq y \leq 2.5$ とし、marching step 法 [18] により下流方向に計算を進めた。このとき、 $dx = 1/100$ とし、個々の確率粒子に対して時間増分 $dt^{(n)} = dx/U_x^{(n)}$ を与える。確率粒子の数は $N = 400000$ とし、各種平均は y 方向に 0.1 ずつ分割した領域内で計算した。

初期条件としては、 $x = 2$ の断面で y 方向に一様に確率粒子を分布させ、速度については式 (4.17) を満たすように生成し、濃度については次のように設定した。

$$\Gamma_A = 1, \quad \Gamma_B = 0 \quad \text{for } y > 0 \quad (4.24a)$$

$$\Gamma_A = 0, \quad \Gamma_B = 1 \quad \text{for } y < 0 \quad (4.24b)$$

また境界条件としては、 $|y| = 2.5$ で確率粒子を完全反射させた。後で示すように、混合層の幅は計算領域に比べて小さく、このような完全反射の境界条件の影響は見られなかった。

4.4 計算結果

まず、式 (4.18) で仮定した τ により、速度場が正しく設定されていることを確認する。図 4.2 は計算から得られた乱れ強度の減衰を Komori らの実験 [19] と比較したものである。この図から計算と実験がよく一致しており、速度場が正しく計算されていることがわかる。

図 4.3 に中心線 $y = 0$ における反応物質 A の平均濃度 $\langle \Gamma_A \rangle$ の変化を示す。無反応の $Da \rightarrow 0$ のときは $\langle \Gamma_A \rangle = 0.5$ の一定値をとるが、 $Da = 0.752$ と $Da \rightarrow \infty$ のときは化学

反応により下流に行くにしたがって減少する。どのモデルでもこの傾向は一致しているが、Curlのモデルが他のモデルに比べて化学反応の影響をわずかに大きく見積もっていることがわかる。これは、Curlのモデルでは分子混合する確率粒子の濃度を、ペアとなる確率粒子との平均で置き換えるためである。特に中心線付近の界面領域で混合が起こる時、未混合の確率粒子同士がペアとなり混合することが多いため、確率粒子の濃度が1(または0)から急激に0.5に変化し、化学反応を大きく見積もってしまうと考えられる。

図4.4は生成物質Pの平均濃度 $\langle T_P \rangle$ の中心線上変化を示したものである。反応物質の平均濃度と同様に、Curlのモデルが化学反応による生成を過剰に見積もっていることがわかる。

図4.5は物質Aの平均濃度の y 方向分布を示したものである。以下の y 方向分布を示す図では、代表的な断面 $x=12$ についての結果を示すことにする。また、 $Da=0.752$ については、実験データがないため図中に示さなかったが、 $Da \rightarrow 0$ と $Da \rightarrow \infty$ の間に入る。この図から、化学反応により全体的に平均濃度が小さくなり、平均濃度分布の対称性が崩れる様子がわかる。

次に、混合層の幅 δ の下流方向変化を図4.6に示す。本研究では混合層の幅として、無反応($Da \rightarrow 0$)のときの物質Aの平均濃度が0.1から0.9の値をとる80%厚さを考える(図4.5参照)。図から混合層の幅も、実験によく一致することがわかる。

図4.7に反応物質Aの濃度変動強度 $\langle \gamma_A^2 \rangle$ の中心線上変化を示す。 $Da=0.752$ については実験データがないため図中に示さなかったが、 $Da \rightarrow 0$ と $Da \rightarrow \infty$ の間に入る。 $Da \rightarrow \infty$ の場合、化学反応により反応物質Aが消費されるため、 $Da \rightarrow 0$ に比べて濃度変動強度は大きくなる。修正Curlモデルと2項Langevinモデルは実験値とよく一致しているが、Curlのモデルは先の平均値と同様、化学反応の影響を過剰に見積もっている。また x の小さい領域で、修正Curlモデルは2項Langevinモデルに比べて大きな値を示している。Curlのモデルと修正Curlモデルでは、それぞれ式(4.6)と(4.8)の確率で混合が起こるとするため、それ以外の確率粒子の濃度はそのままの状態に保たれる。このため、未混合の濃度 $T_A=1$ をもつ確率粒子が存在し、その影響により化学反応がある場合の濃度変動強度が大きくなると考えられる。これについては、後で示すPDFの図4.11~4.13も参照されたい。

次に物質Aの濃度変動r.m.s.値の y 方向分布を図4.8に示す。化学反応によりピークが中心から物質Aが過剰に存在する $y>0$ にずれ、その最大値も大きくなる。どのモデルも計算結果と実験がほぼ一致していることがわかる。 $Da \rightarrow \infty$ のときの y が小さいところで、Curlのモデルと修正Curlモデルが2項Langevinモデルに比べて大きな値を示しているが、これは先程と同様、未混合の確率粒子の影響と考えられる。

図4.9は物質AとBの濃度相関係数 $R_{AB} = \langle \gamma_A \gamma_B \rangle / \sqrt{\langle \gamma_A^2 \rangle \langle \gamma_B^2 \rangle}$ の中心線上変化を示したものである。 $Da \rightarrow 0$ の無反応の場合、変動濃度が $\gamma_A = -\gamma_B$ となるため $R_{AB} = -1$

となる。濃度相関係数は化学反応の影響により、下流に行くにしたがって大きな値をとる。Curl のモデルではこれまでの図と同様に、実験に比べ化学反応の影響を大きく見積もっている。修正 Curl モデルは2項 Langevin モデルと比べるとわずかに大きな値を示すが、両者とも実験結果とよく一致していると言える。

図 4.10 に濃度相関を平均濃度で無次元化した混合度 $S_{AB} = \langle \gamma_A \gamma_B \rangle / (\langle \Gamma_A \rangle \langle \Gamma_B \rangle)$ の中心線上変化を示す。 S_{AB} は反応物質 A と B の共存状態を表し、完全混合の状態にある時 $S_{AB} = 0$ 、全く混合がなく A と B が共存しないとき $S_{AB} = -1$ となる。 $Da \rightarrow 0$ のときは、下流に行くにしたがって混合が進むため S_{AB} は徐々に大きくなる。 $Da \rightarrow \infty$ の場合、反応が瞬時的で物質が共存できないため $S_{AB} = -1$ の一定値となる。 $Da = 0.752$ のとき $x > 8$ で計算値は実験値と異なりゆっくりと減少するが、それ以外は実験値とよく一致する。また、 S_{AB} は平均濃度で無次元化したものであるため、モデルの違いはほとんど現れていない。

図 4.11 ~ 4.13 は、 $x = 12, y = 0$ でそれぞれのモデルによって計算された物質 A の PDF である p_A を示している。図 4.11 の Curl のモデルでは、これまでも調べられているように [121] 無反応 ($Da \rightarrow 0$) のときの PDF が離散的な分布になる。このため、このモデルと化学反応を組み合わせると、化学反応の効果を大きく見積もってしまう。特に反応速度定数が大きい、すなわち Damköhler 数が大きい時に Curl のモデルを用いる場合には注意が必要である。

図 4.12 の修正 Curl モデルでは、離散的な PDF が修正され連続的な分布になっている。しかし、2項 Langevin モデル (図 4.13) と比べると、濃度 0 と 1 における間欠性が大きいことがわかる。これは、未混合の確率粒子が2項 Langevin モデルに比べて多く存在することを表している。修正 Curl モデルでも Curl のモデルと同様に確率粒子のペアで混合を扱うため、混合しない確率粒子の濃度が 0 または 1 に保たれるからである。

一方、2項 Langevin モデルでは、確率粒子の濃度が式 (4.10) に従って連続的に変化する。このため、Curl のモデルや修正 Curl モデルに比べて濃度 0 と 1 の間欠性が小さくなり、PDF の形状も滑らかとなる。また、Komori らの実験データがないため直接的な比較はできないが、参考までに Bilger らの気相における実験 (文献 [9] の図 12) と比べると、液相では Schmidt 数が大きいいため中心線上においても $\Gamma_A = 0$ と $\Gamma_A = 1$ 付近の PDF の値が大きく、濃度場の間欠性が見られる。

図 4.14 の p_{AB} は2項 Langevin モデルから計算された $x = 12, y = 0$ における物質 A と B の結合 PDF である。この図からも、気相における Bilger らの実験 (文献 [9] の図 13) に比べて、濃度 0 と 1 における間欠性が大きいことがわかる。

4.5 結言

格子乱流によって生成された、予混合のない液相 2 物質の混合層中の反応スカラー場を PDF 法によって計算した。分子拡散のモデルとして、Curl のモデルとその修正モデル、さらに 2 項 Langevin モデルを採用し、液相における Komori らの実験と総合的に比較した。その結果、次の結論が得られた。

- (1) 液相の問題に対しても、分子拡散のモデル定数を調節することにより PDF 計算が可能である。
- (2) Curl のモデルと化学反応を組み合わせると、化学反応の影響を大きく見積もってしまう。この欠点は、修正 Curl モデルにより補われる。
- (3) 本研究の範囲では、2 項 Langevin モデルによる計算結果が実験と最もよく一致する。

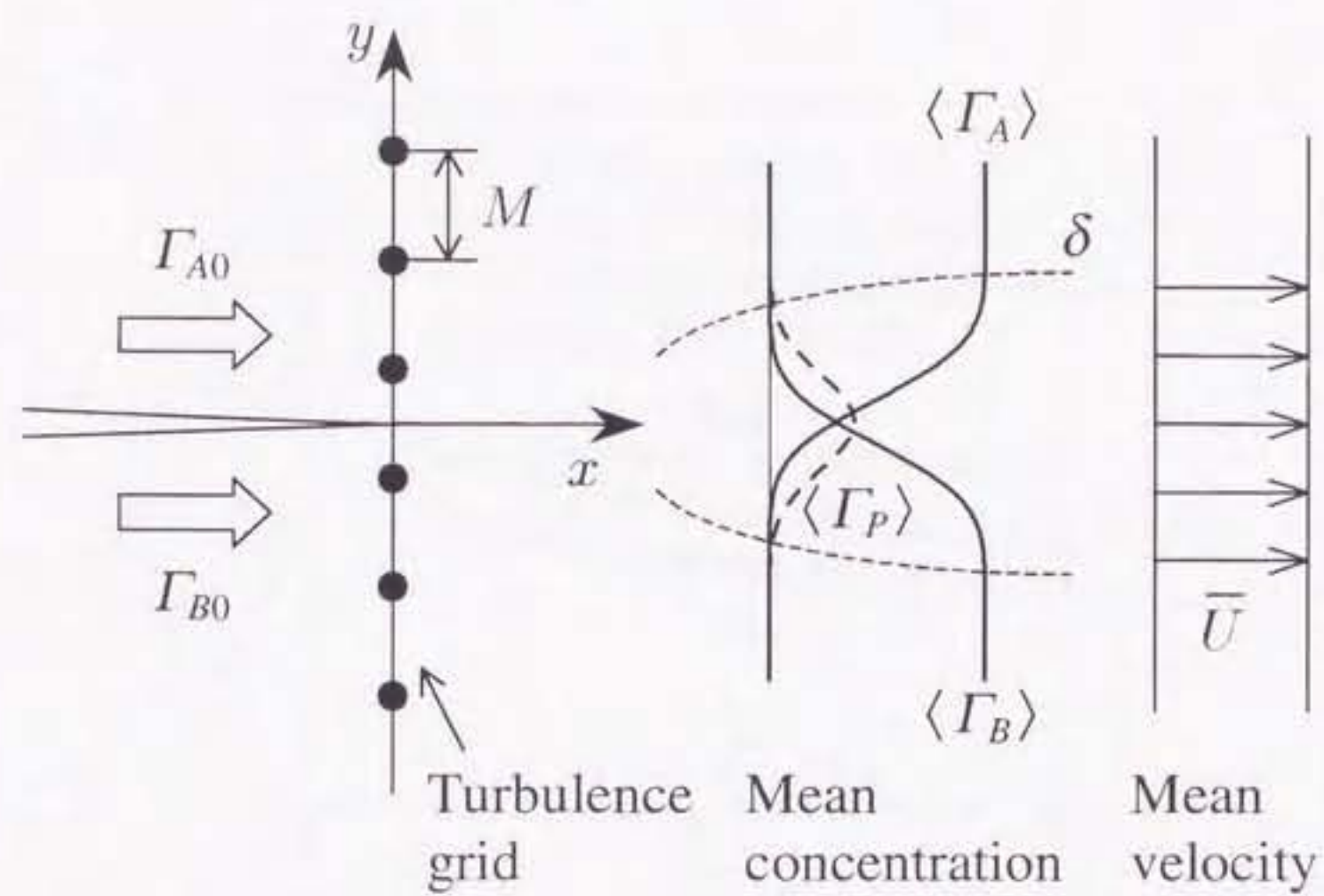


図 4.1 Schematic diagram of the reactive mixing layer.

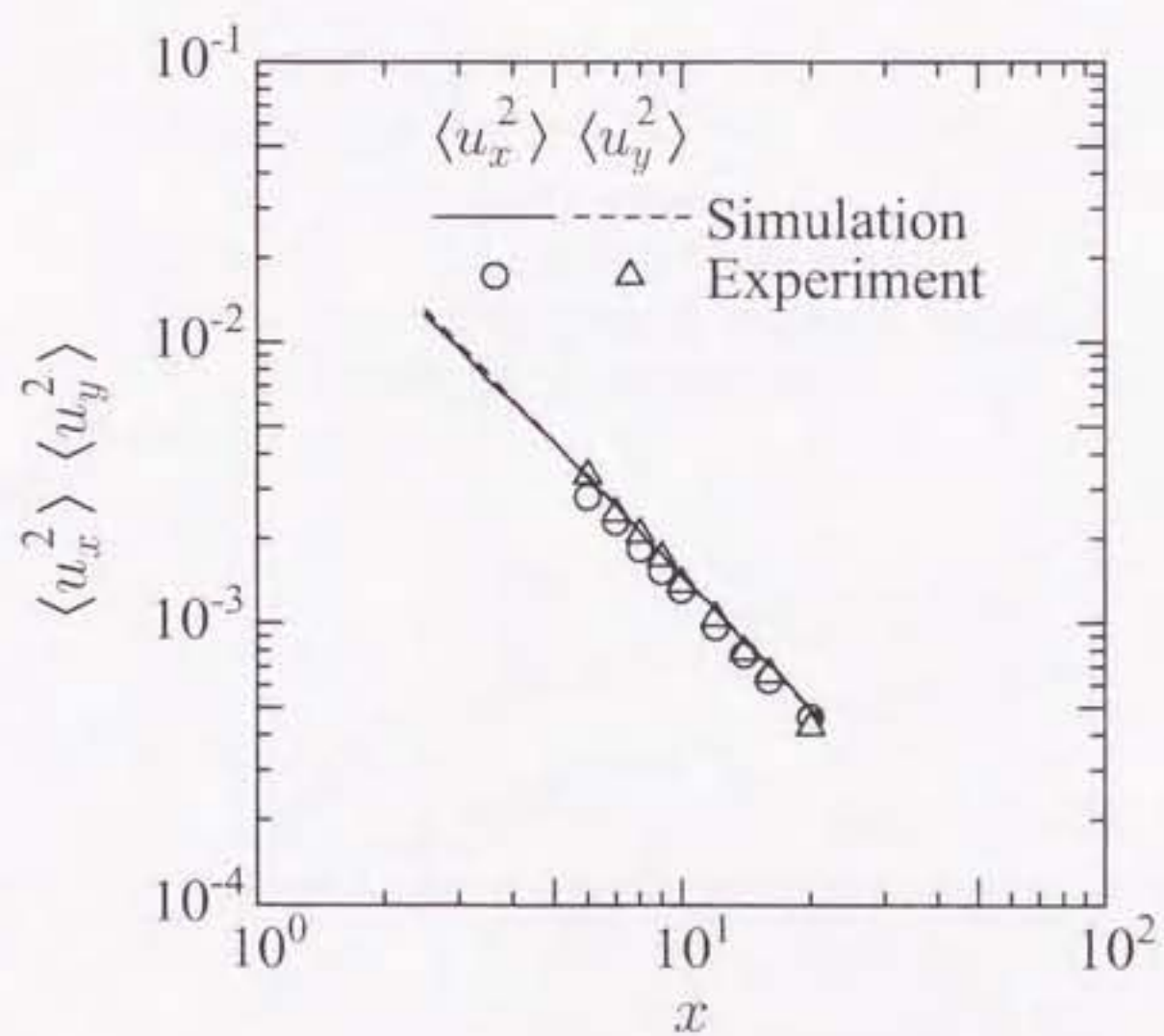


図 4.2 Decay of turbulent intensities.

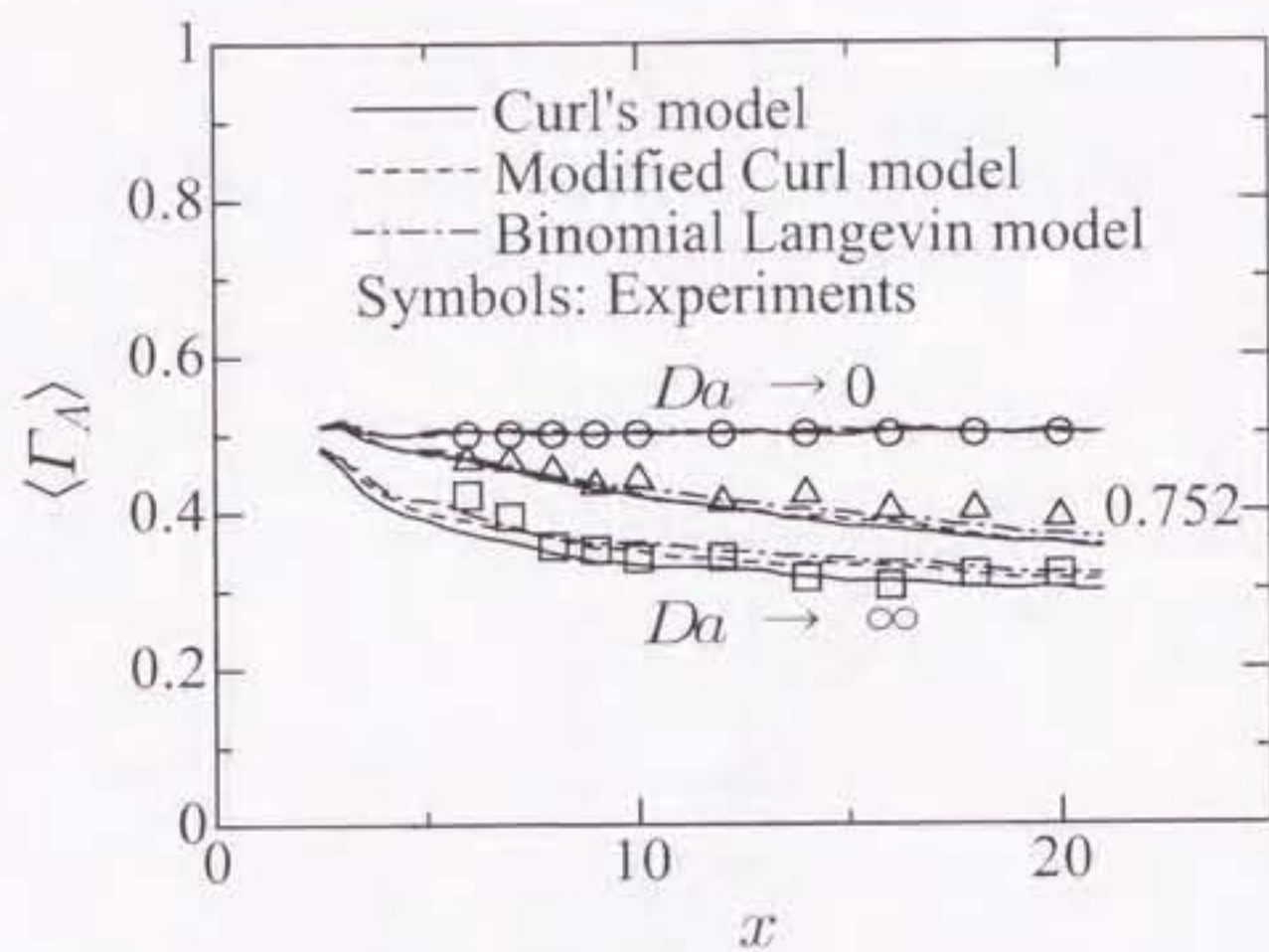


図 4.3 Mean concentration of species A on the centerline (experiments: \bigcirc , no reaction; \triangle , moderately fast reaction; \square , rapid reaction).

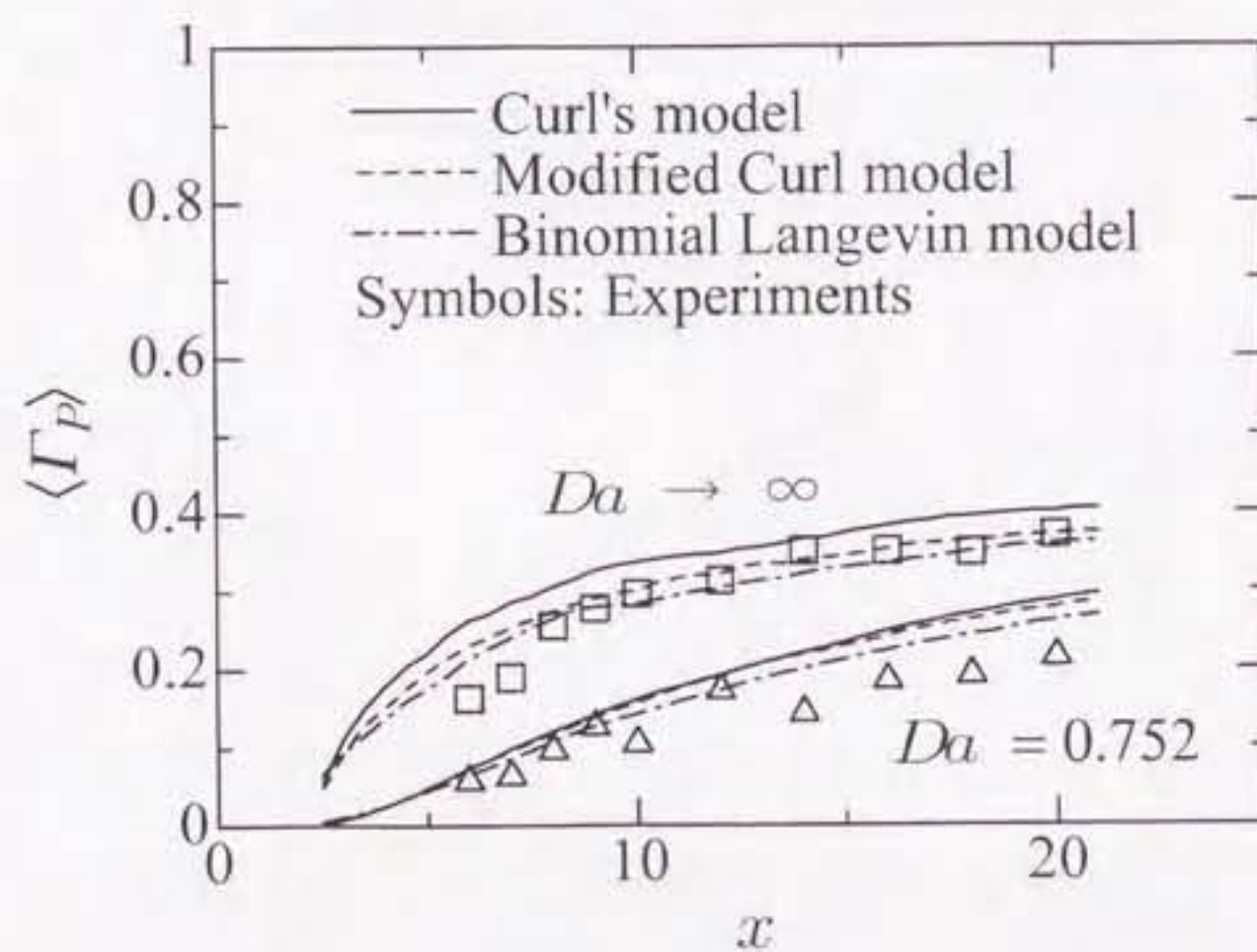


図 4.4 Mean concentration of product P on the centerline.

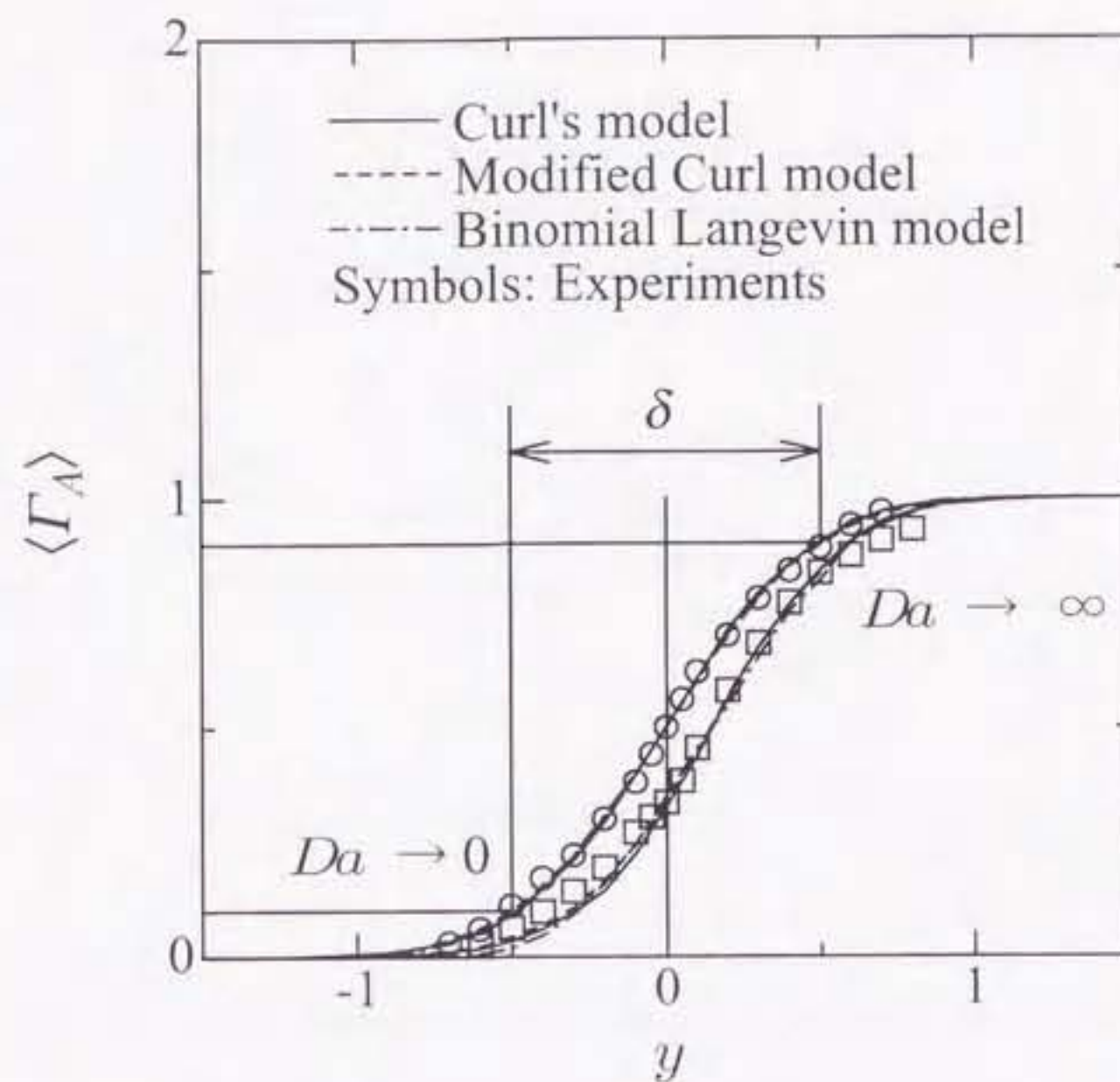


図 4.5 Mean concentration profiles of species A at $x = 12$.

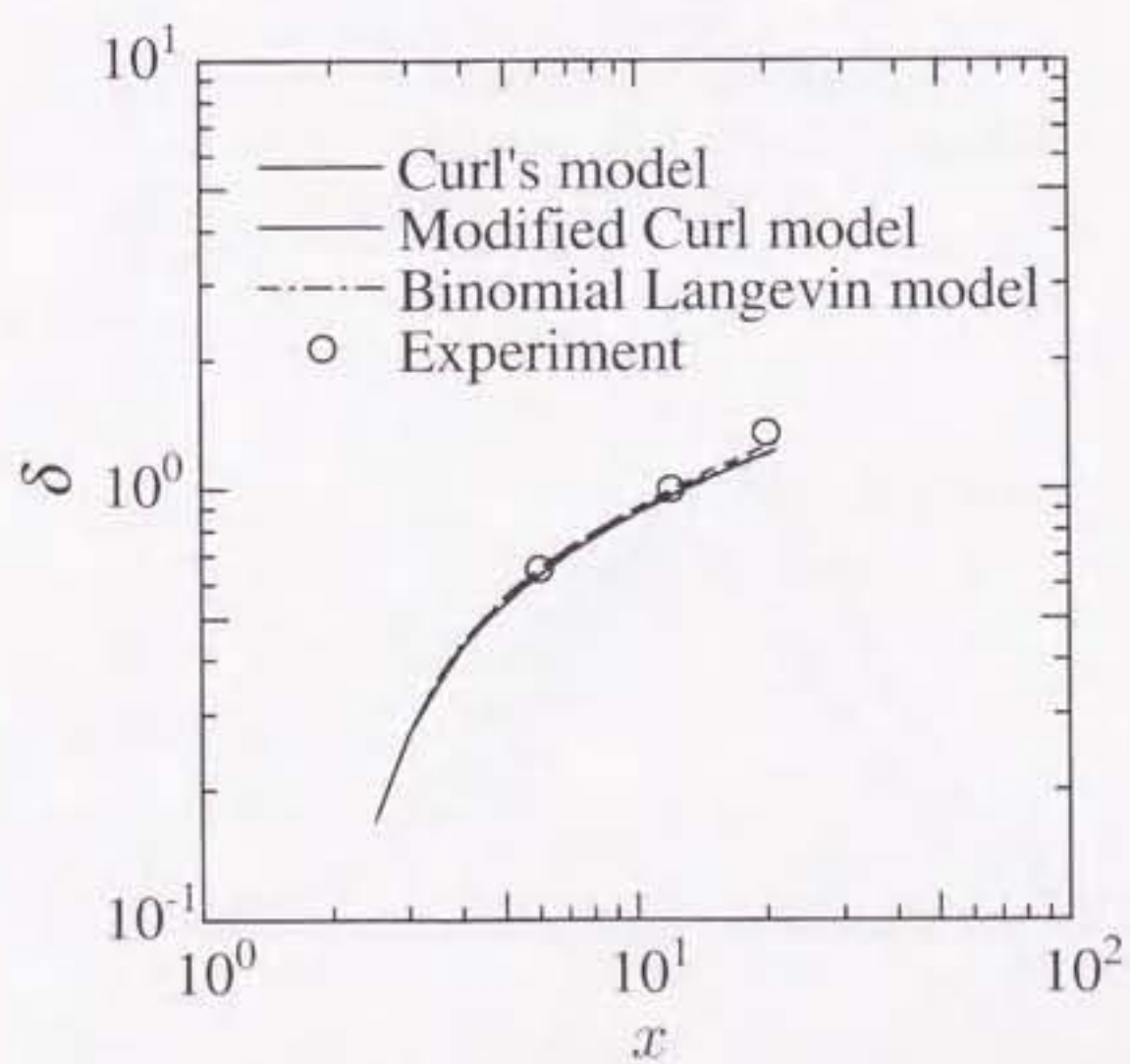


図 4.6 Downstream variation of mixing layer thickness.

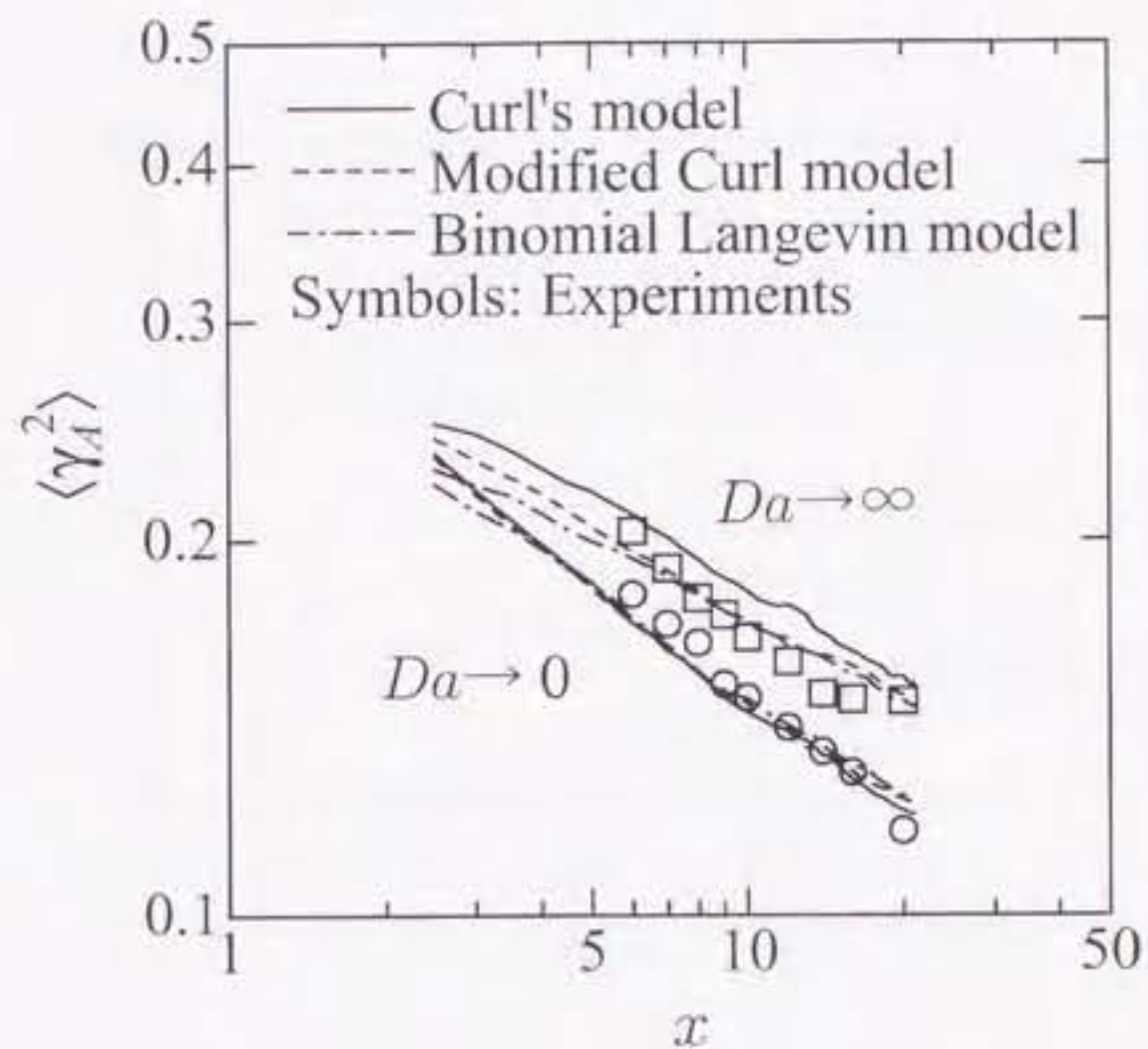


図 4.7 Concentration fluctuation intensity of species A on the centerline.

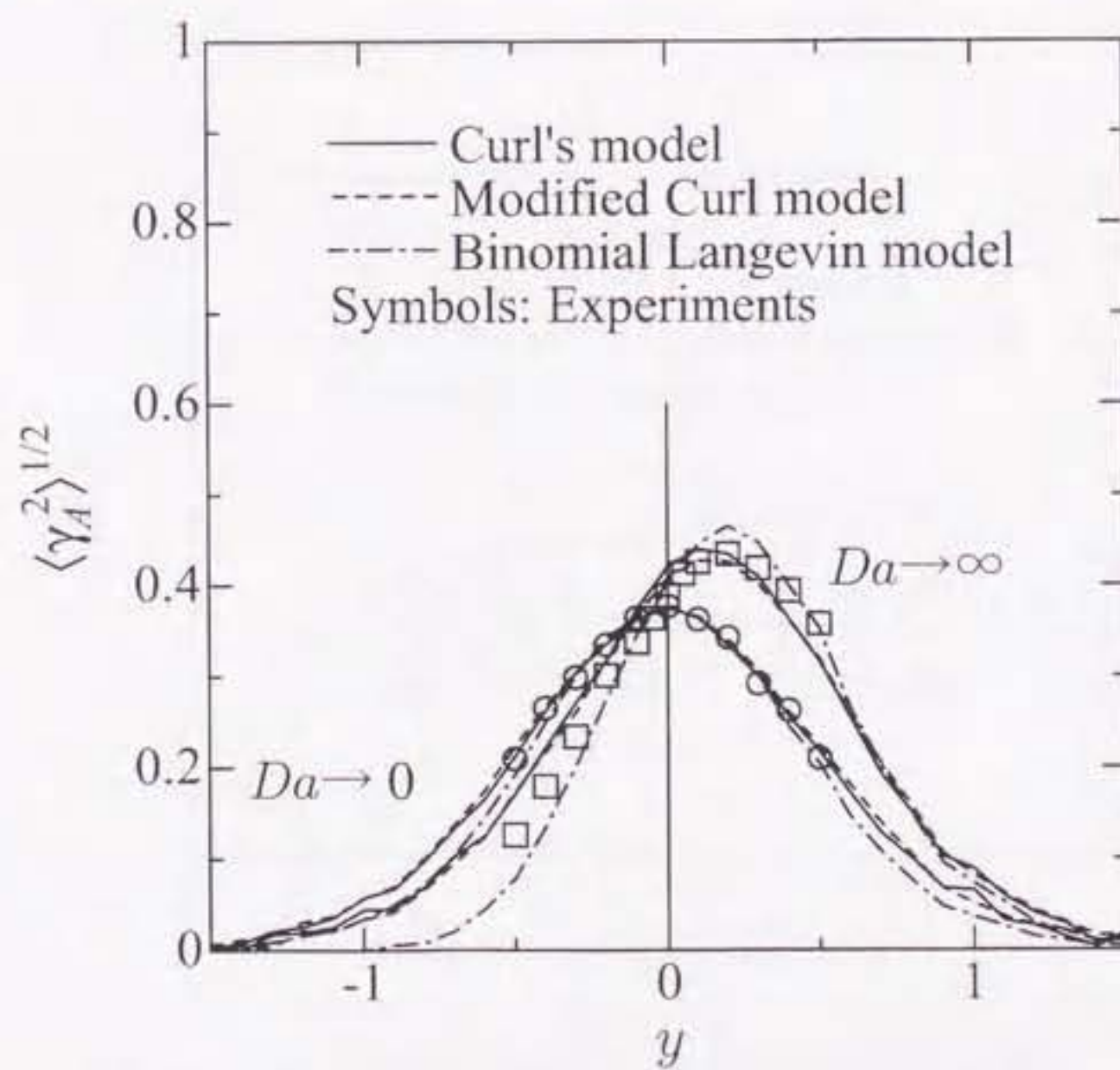


図 4.8 Profiles of concentration fluctuation r.m.s. value of species A at $x = 12$.

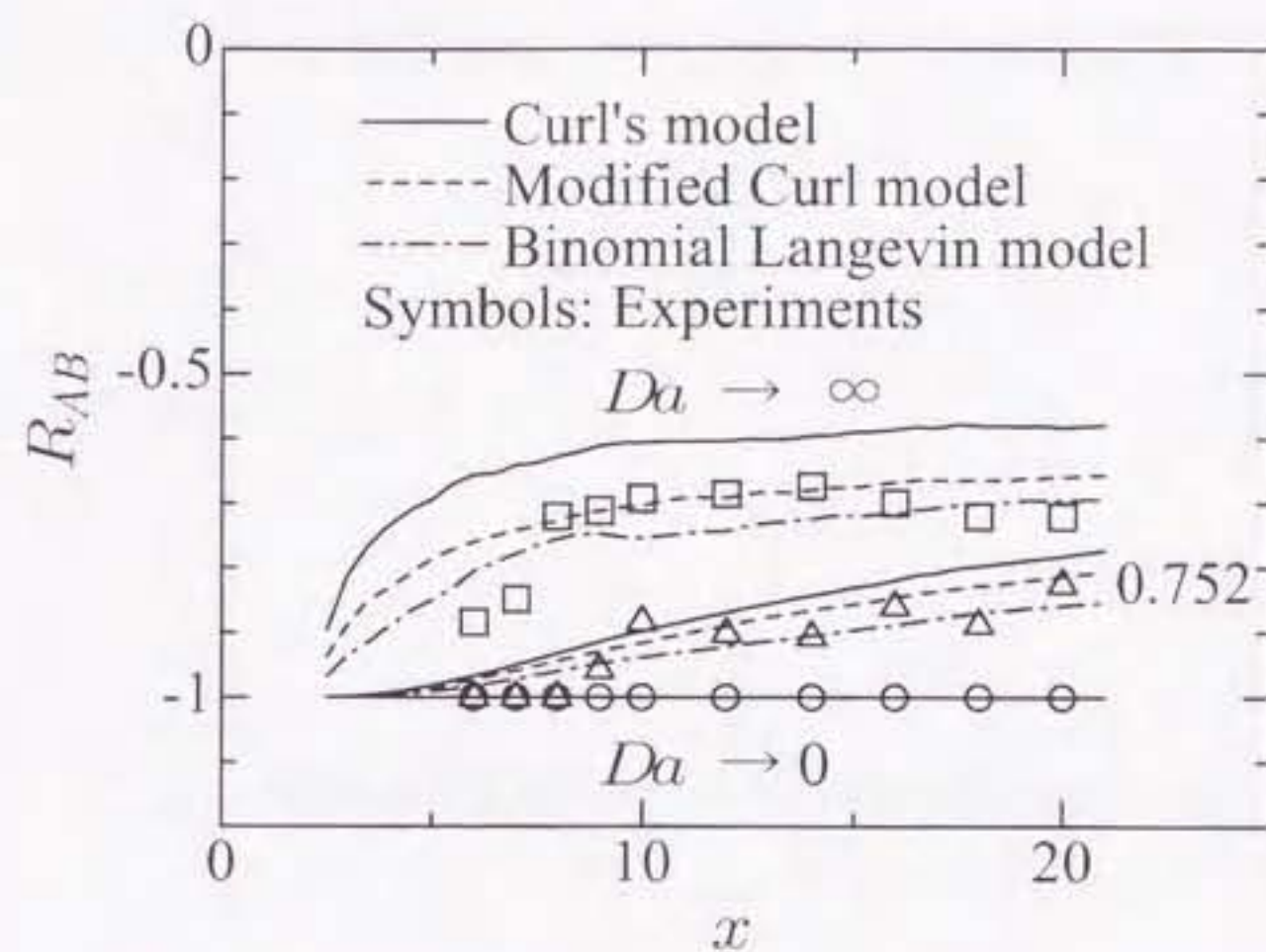


図 4.9 Correlation coefficient on the centerline.

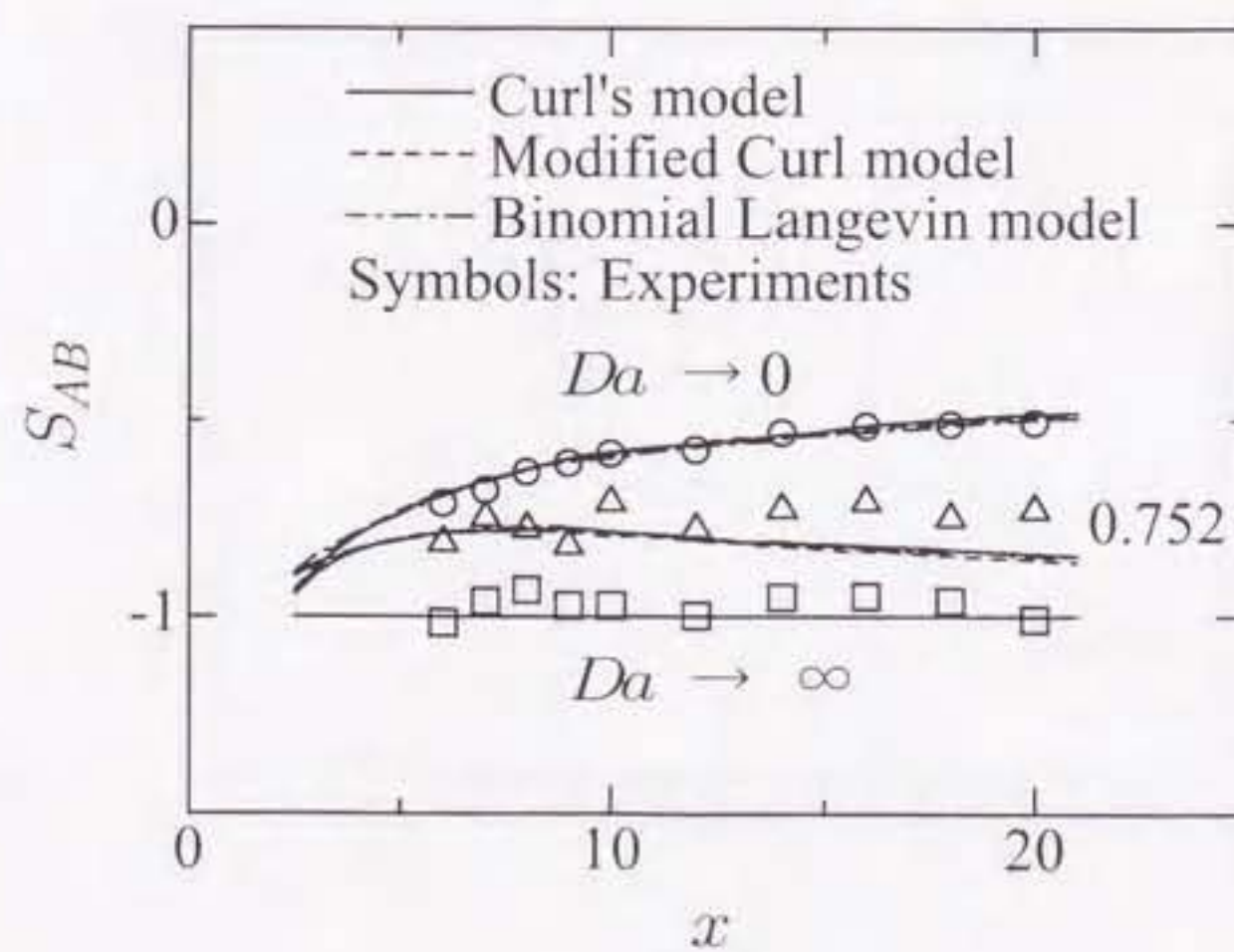
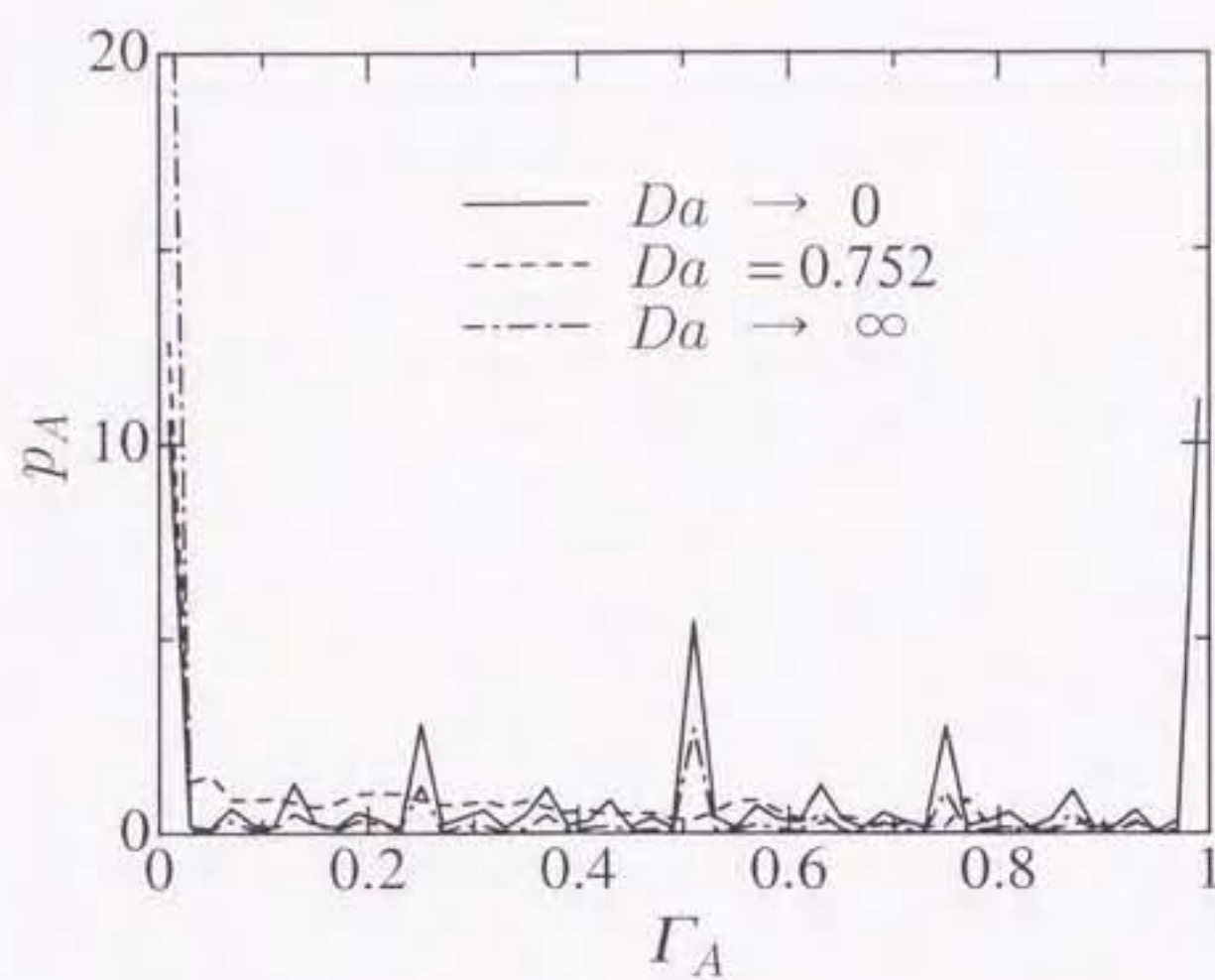
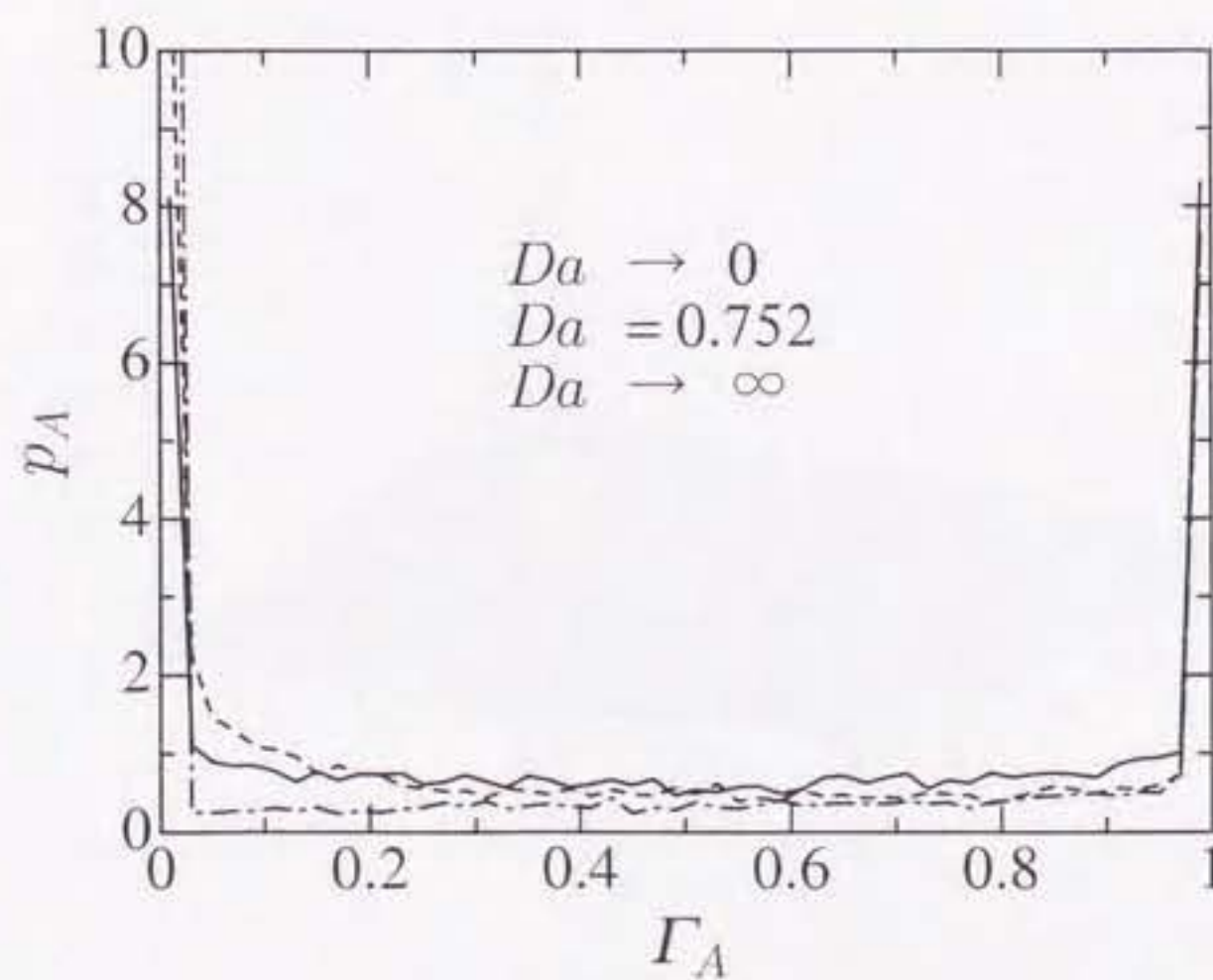


図 4.10 Segregation coefficient on the centerline.

図 4.11 PDF of species A at $x = 12$, $y = 0$ (Curl's model).図 4.12 PDF of species A at $x = 12$, $y = 0$ (modified Curl's model).

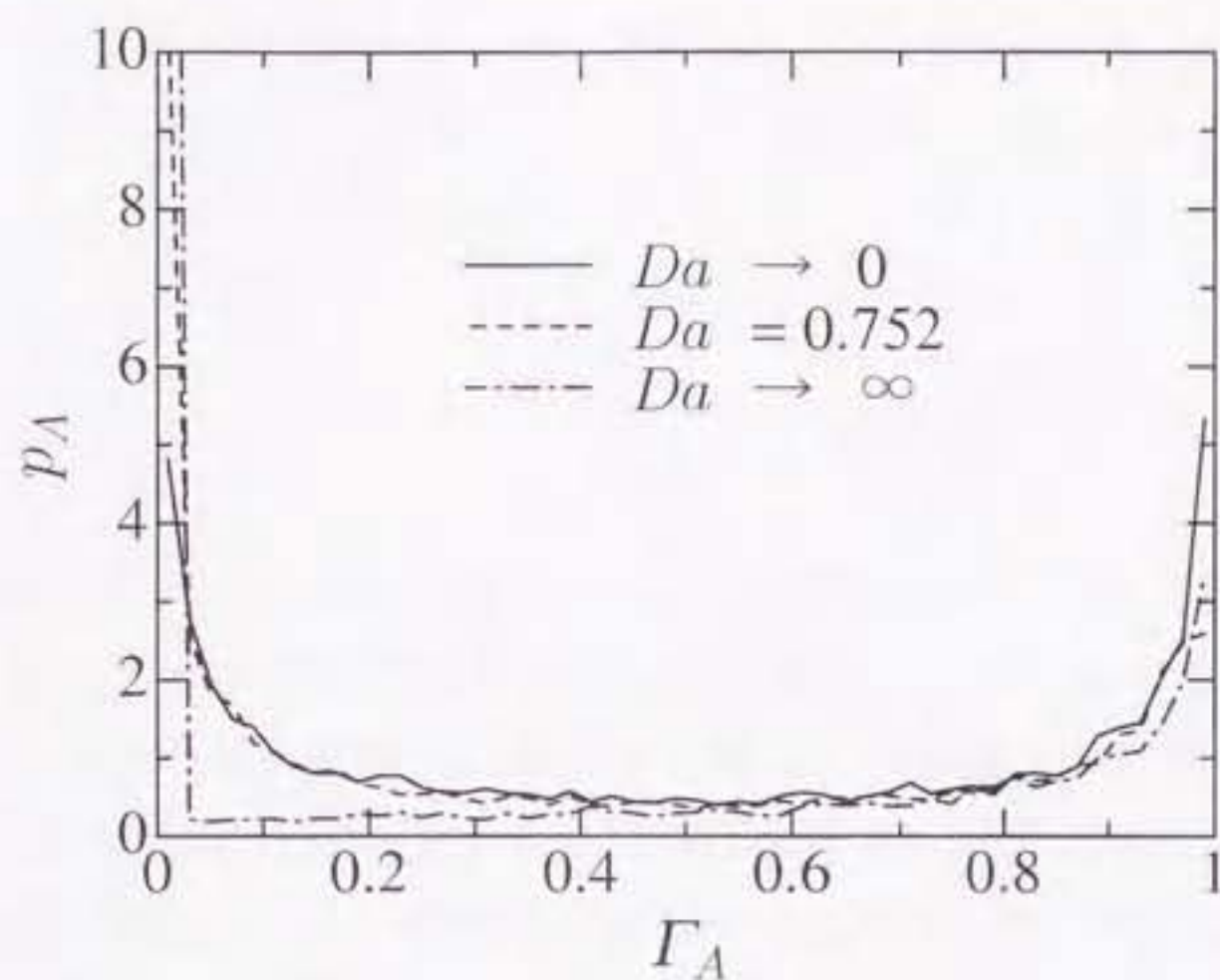


図 4.13 PDF of species A at $x = 12$, $y = 0$ (binomial Langevin model).

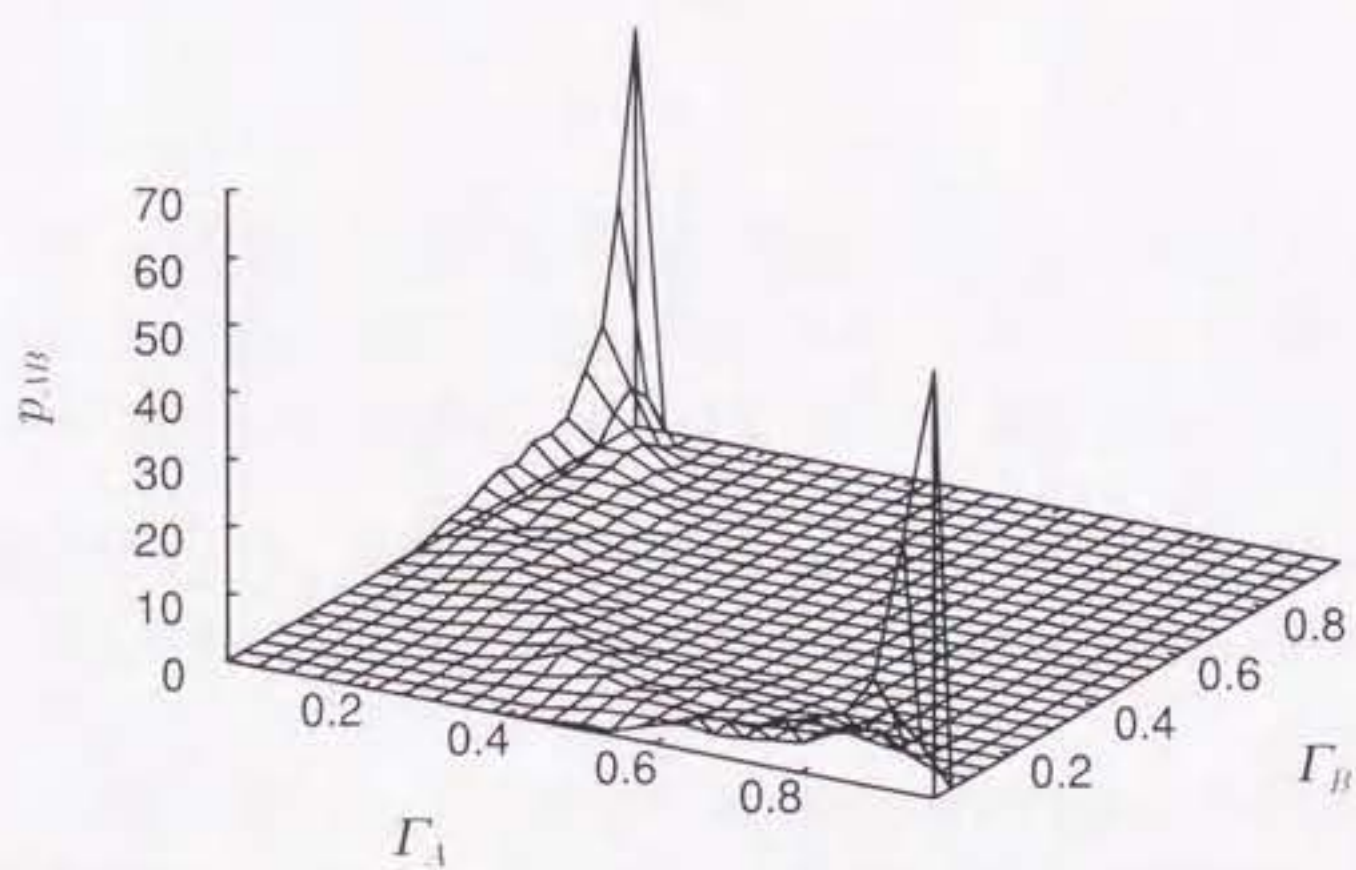


図 4.14 Joint PDF of reactants A and B at $x = 12$, $y = 0$ (binomial Langevin model).

第5章

結論

本論文では、液相における化学反応に注目し、化学反応を伴う乱流拡散場の特性を明らかにすることを目的として実験的および数値的研究を行った。第1章で述べたように、化学反応を伴う乱流拡散現象を実験的に明らかにするためには、反応性乱流場の局所において、多成分物質の瞬時濃度を同時測定しなければならない。これまで格子乱流中における反応性乱流の実験的研究はいくつか報告されているものの、せん断乱流中における実験は一部を除き非常に少ないのが現状である。そこで本研究では、基本的なせん断流として軸対称乱流噴流を選び、そこでの化学反応を対象として、反応性物質の多成分瞬時濃度を同時測定する実験を行った。噴流生成には内径 2 mm のノズルを使用し、噴出 Reynolds 数を $Re = 2600$ とした。本研究のような、せん断乱流中における系統的な実験的研究は、今後の実用的な数値モデル開発のためにも有意義なものである。

第2章では、化学反応として単一の2次反応：



を用いて実験を行った結果をまとめた。噴流に物質 R を主流に物質 B を含ませ、染料である反応物質 R と生成物質 S の瞬時濃度を吸光スペクトル法により同時測定した。反応物質 B の濃度は保存則から導かれる。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 速度場の測定結果より、本噴流は噴出 Reynolds 数が約 2600 と多少小さいものの、平均速度、速度変動 r.m.s. 値ともに標準的な軸対称乱流噴流と同様の特性をもつことを確認した。
- (2) 保存スカラー理論を用いて、反応場に対する測定から得られた混合分率の各種統計量は、無反応場に対するデータとよく一致し、保存スカラー理論の仮定が成り立つことを確認した。したがって、本濃度測定システムは反応濃度場の研究に対しても有効である。
- (3) 各物質の平均濃度は無反応極限值と瞬間反応極限值の間に入るが、Damköhler 数が比較的小さいため、全体的に無反応極限值に近い分布を示す。

- (4) 噴流物質 R の濃度変動 r.m.s. 値は、無反応極限值と比べると、化学反応作用により減少する。逆に、主流物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応作用により増加する。
- (5) 反応物質 R と B の PDF の歪み度は、無反応極限の場合に比べ、化学反応により増加する。
- (6) 無反応極限の場合、混合度は全体的に負の小さな値を示すが、下流に行くにしたがって徐々に 0 に近づく。一方、化学反応がある場合、下流に行くほど無反応極限よりも小さな値をとる。

第3章では、より複雑な反応として次の連続競争反応を対象とした。



本実験では物質 A を含む主流に、物質 B を含む噴流を噴出した。さらに、噴流に拡散物質として新たに染料 Y を加え、物質 R, S および染料 Y の変動濃度 3 成分の同時測定を行った。これにより、物質 A と B の濃度を保存スカラー理論から求めることが可能となる。連続競争反応に関わる全成分の瞬時濃度を測定した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 連続競争反応場での物質 R, S および染料 Y の変動濃度 3 成分の同時測定結果は、無反応場での染料 Y の単成分濃度測定および連続競争反応場での物質 R, S の 2 成分濃度測定における結果とよく一致した。この結果は、染料 Y の濃度場が化学反応系とは独立しており、それを保存スカラーとして扱うことの根拠を与えるものである。また、本測定システムが連続競争反応場における物質 R, S および染料 Y の 3 成分瞬時濃度の測定に十分有効であることが確認された。
- (2) 本研究で用いた連続競争反応は、第 1 反応の反応速度定数が第 2 反応のそれに比べて非常に大きいため、物質 R についてはノズル出口付近から活発に生成されその後拡散するが、物質 S についてはノズル下流の領域で徐々に生成される。
- (3) ノズル出口付近において、物質 R および S は噴流物質 B の濃度波形の極小値付近で多く生成されるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応がないときに比べて増加し、主流の物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は減少する。逆に下流では、物質 B の濃度波形の極大値付近で物質 R および S が多く生成されるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は減少し、物質 A の濃度変動 r.m.s. 値は増加する。
- (4) 本研究の測定範囲内で、第 1 反応の平均反応速度はノズル出口から急激に減少する。一方、第 2 反応の平均反応速度はノズル出口から急激に増加し、その後緩やかに減少する。
- (5) 噴流中心軸上のノズル出口付近を除き、反応性物質 A, B の濃度 PDF は正のひずみ度を持ち、生成物質 R, S の濃度 PDF は負のひずみ度をもつ。

さらに第4章では、反応性乱流の数値的研究の第一歩として、確率密度関数(PDF)法による数値計算を行った。第1章でも見たように、PDF法は濃度の分子拡散項を除いて化学反応項に仮定を含まないため、化学反応を伴う乱流拡散の問題に対して有効である。しかし、PDF法はこれまで主に燃焼工学の分野で発展してきたため、Schmidt数が大きく、それだけ取り扱いが難しい液相反応系に対する応用はほとんど行われていない。そこで本研究では、格子乱流によって生成された、予混合のない液相2物質の混合層中の反応スカラー場の問題を対象として数値計算を行った。分子拡散のモデルとして、Curlのモデルとその修正モデル、さらに2項Langevinモデルを採用し、液相におけるKomoriらの実験と総合的に比較した結果、次の結論が得られた。

- (1) 液相の問題に対しても、分子拡散のモデル定数を調節することによりPDF計算が可能である。
- (2) Curlのモデルと化学反応を組み合わせると、化学反応の影響を大きく見積もってしまう。この欠点は、修正Curlモデルにより補われる。
- (3) 本研究の範囲では、2項Langevinモデルによる計算結果が実験と最もよく一致する。

謝辞

本論文は平成9年4月より平成12年1月にかけて、名古屋大学大学院工学研究科機械情報システム工学専攻・統計シミュレーション工学講座において、名古屋大学大学院中村育雄教授（現名誉教授）の御指導のもとに行われた研究をまとめたものです。本論文を結ぶにあたり、長年にわたり終始丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました中村育雄教授に謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるに際し、名古屋大学大学院菊山功嗣教授、長藤友建教授ならびに山下博史教授からは、有益な御教示と注意深い御検討を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

本論文は主に、中村育雄教授および名古屋大学大学院酒井康彦助教授との共同研究として、日本機械学会論文集などに公表した研究論文を中心にまとめたものです。研究を始めて以来、丁寧な御指導と御助言を頂きました酒井康彦助教授に深く感謝申し上げます。

また実験技術に関して、名古屋大学大学院櫛田武広助手の御指導と御援助を頂きました。ここに心より感謝いたします。

最後に、共同研究者として実験に御協力頂きました卒業研究生および大学院生の諸氏、ならびに御支援、御協力頂いた多くの方々に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] L. L. Tovlarides.
Dispersion of liquids in liquids with chemical reaction.
In J. J. Ulbrecht and G. K. Patterson, editors, *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*, pp. 239-272. Gordon and Breach Sci. Pub., 1985.
- [2] J. Garside.
Industrial crystallization from solution.
Chem. Engng. Sci., Vol. 40, No. 1, pp. 3-26, 1985.
- [3] D. T. Pratt.
Mixing and chemical reaction in continuous combustion.
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 1, pp. 73-86, 1976.
- [4] 多谷淳.
排煙脱硫技術について.
日本機械学会講習会教材 [No.95-55], pp. 17-24, 1995.
- [5] 市川陽一.
大気乱流中での拡散—短距離輸送—.
数値流体力学, Vol. 4, No. 1, pp. 31-42, 1995.
- [6] 小宮山宏.
反応工学 — 反応装置から地球まで —.
化学工学会監修 CREATIVE CHEMICAL ENGINEERING COURSE 3. 培風館,
1995.
- [7] 大瀧仁志.
溶液の化学, p. 205.
日本化学工学会編新化学ライブラリー. 大日本図書, 1987.
- [8] 橋本健治.
反応工学.
培風館, 改訂版, 1993.

- [9] R. W. Bilger, L. R. Sae tran, and L. V. Krishnamoorthy.
Reaction in a scalar mixing layer.
J. Fluid Mech., Vol. 233, pp. 211-242, 1991.
- [10] R. J. Brown and R. W. Bilger.
An experimental study of a reactive plume in grid turbulence.
J. Fluid Mech., Vol. 312, pp. 373-407, 1996.
- [11] J. D. Li and R. W. Bilger.
The diffusion of conserved and reactive scalars behind line sources in homogeneous turbulence.
J. Fluid Mech., Vol. 318, pp. 339-372, 1996.
- [12] A. Bennani, J. N. Gence, and J. Mathieu.
The influence of a grid-generated turbulence on the development of chemical reactions.
AIChE J., Vol. 31, No. 7, pp. 1157-1166, 1985.
- [13] R. V. Mehta and J. M. Tarbell.
An experimental study of the effect of turbulent mixing on the selectivity of competing reactions.
AIChE J., Vol. 33, No. 7, pp. 1089-1101, 1987.
- [14] S. Komori, T. Kanzaki, and Y. Murakami.
Concentration correlation in a turbulent mixing layer with chemical reactions.
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 27, No. 6, pp. 742-748, 1994.
- [15] 酒井康彦, 中村育雄, 角田博之, 櫛田武広.
吸光スペクトル法によるファイバ形多成分変動濃度計の開発に関する研究.
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 56, No. 522, pp. 518-522, 1990.
- [16] H. L. Toor.
Turbulent mixing of two species with and without chemical reactions.
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 8, No. 4, pp. 655-659, 1969.
- [17] A. D. Leonard, R. C. Hamlen, R. M. Kerr, and J. C. Hill.
Evaluation of closure models for turbulent reacting flows.
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp. 3640-3652, 1995.
- [18] S. B. Pope.
Pdf method for turbulent reactive flows.
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 11, pp. 119-192, 1985.

- [19] S. Komori, K. Nagata, T. Kanzaki, and Y. Murakami.
Measurements of mass flux in a turbulent liquid flow with a chemical reaction.
AIChE J., Vol. 39, No. 10, pp. 1611–1620, 1993.
- [20] J. R. Shea.
A chemical reaction in a turbulent jet.
J. Fluid Mech., Vol. 81, part 2, pp. 317–333, 1977.
- [21] S. Komori and H. Ueda.
Turbulent effect on the chemical reaction for a jet in a nonturbulent stream and for a plume in a grid-generated turbulence.
Phys. Fluids, Vol. 27, No. 1, pp. 77–86, 1984.
- [22] 小森悟.
化学反応と乱流.
日本流体力学会 (編), 流体力学の世界, pp. 140–168. 朝倉書店, 1990.
- [23] R. W. Bilger, N. R. Mudford, and J. D. Atkinson.
Comments on “Turbulent effects on the chemical reaction for a jet in a nonturbulent stream and for a plume in a grid-generated turbulence” [*Phys. Fluids* **27**, 77 (1984)].
Phys. Fluids, Vol. 28, No. 10, pp. 3175–3177, 1985.
- [24] S. Komori, J. C. R. Hunt, T. Kanzaki, and Y. Murakami.
The effect of turbulent mixing on the correlation between two species and on concentration fluctuations in non-premixed reacting flows.
J. Fluid Mech., Vol. 228, pp. 629–659, 1991.
- [25] N. R. Mudford and R. W. Bilger.
Examination of closure models for mean chemical reaction rate using experimental results for an isothermal turbulent reacting flow.
In *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, pp. 387–394. The Combustion Institute, 1984.
- [26] N. R. Mudford and R. W. Bilger.
Nonequilibrium chemistry in an isothermal turbulent flow.
In L. J. S. Bradbury, F. Durst, B. E. Launder, F. W. Schmidt, and J. H. Whitelaw, editors, *Turbulent Shear Flows 4*, pp. 355–368. Springer-Verlag, 1985.
- [27] C. duP. Donaldson and G. R. Hilst.
Effect of inhomogeneous mixing on atmospheric photochemical reaction.

- Environ. Sci. Technol.*, Vol. 6, No. 9, pp. 812–816, 1972.
- [28] J. Vilà-Guerau de Arellano, P. G. Duynkerke, P. Jonker, and P. J. H. Builtjes.
An observational study on the effects of time and space averaging in photochemical models.
Atmospheric Environment, Vol. 27A, No. 3, pp. 353–362, 1993.
- [29] P. A. Libby and F. A. Williams, editors.
Turbulent Reacting Flows.
Springer-Verlag, 1980.
- [30] P. A. Libby and F. A. Williams, editors.
Turbulent Reacting Flows.
Academic Press, 1994.
- [31] 吉川典彦.
講座「燃焼技術の基礎」(VI) — 気体のレーザー分光計測技術 (その1) —,
日本エネルギー学会誌, Vol. 76, No. 5, pp. 421–429, 1997.
- [32] 吉川典彦.
講座「燃焼技術の基礎」(VII) — 気体のレーザー分光計測技術 (その2) —,
日本エネルギー学会誌, Vol. 76, No. 6, pp. 510–515, 1997.
- [33] H. A. Becker, H. C. Hottel, and G. C. Williams.
The nozzle-fluid concentration field of the round, turbulent, free jet.
J. Fluid Mech., Vol. 30, part 2, pp. 285–303, 1967.
- [34] A. D. Birch, D. R. Brown, M. G. Dodson, and J. R. Thomas.
The turbulent concentration field of a methane jet.
J. Fluid Mech., Vol. 88, part 3, pp. 431–449, 1978.
- [35] N. R. Panchapakesan and J. L. Lumley.
Turbulence measurements in axisymmetric jets of air and helium. Part 2. Helium jet.
J. Fluid Mech., Vol. 246, pp. 225–247, 1993.
- [36] K. A. Buch and W. J. A. Dahm.
Experimental study of the fine-scale structure of conserved scalar mixing in turbulent shear flows. Part 2. $Sc \approx 1$.
J. Fluid Mech., Vol. 364, pp. 1–29, 1998.
- [37] J. C. Hill.
Homogeneous turbulent mixing with chemical reaction.

- Ann. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 8, pp. 135-161, 1976.
- [38] H. L. Toor.
Mass transfer in dilute turbulent and nonturbulent systems with rapid irreversible reactions and equal diffusivities.
AIChE J., Vol. 8, No. 1, pp. 70-78, 1962.
- [39] R. N. Keeler, E. E. Petersen, and J. M. Prausnitz.
Mixing and chemical reaction in turbulent flow reactors.
AIChE J., Vol. 11, No. 2, pp. 221-227, 1965.
- [40] G. Vassilatos and H. L. Toor.
Second-order chemical reactions in a nonhomogeneous turbulent fluid.
AIChE J., Vol. 11, No. 4, pp. 666-673, 1965.
- [41] K. T. Li and H. L. Toor.
Turbulent reactive mixing with a series-parallel reaction: Effect of mixing on yield.
AIChE J., Vol. 32, No. 8, pp. 1312-1320, 1986.
- [42] J. R. Bourne, C. Hilber, and G. Tovstiga.
Kinetics of the azo coupling reactions between 1-naphthol and diazotised sulphanilic acid.
Chem. Eng. Commun., Vol. 37, pp. 293-314, 1985.
- [43] S. Komori, T. Kanzaki, and Y. Murakami.
Simultaneous measurements of instantaneous concentrations of two species being mixed in a turbulent flow by using a combined laser-induced fluorescence and laser-scattering technique.
Phys. Fluids A, Vol. 1, No. 2, pp. 349-352, 1989.
- [44] S. Komori, T. Kanzaki, and Y. Murakami.
Simultaneous measurements of instantaneous concentrations of two species in a turbulent flow with a rapid reaction.
Phys. Fluids A, Vol. 3, No. 4, pp. 507-510, 1991.
- [45] 長田孝二, 小森悟.
格子乱流場での化学反応と乱流混合に及ぼす不安定温度成層とシアーの効果.
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 63, No. 612, pp. 2868-2875, 1997.
- [46] S. Komori and K. Nagata.
Effects of unstable stratification and mean shear on the chemical reaction in grid-generated turbulence.

- In *Proceeding of the Eleventh Symposium on Turbulent Shear Flows*, pp. 21.25–21.27, 1997.
- [47] R. Bridenthal.
Structure in turbulent mixing layers and wakes using a chemical reaction.
J. Fluid Mech., Vol. 109, pp. 1–24, 1981.
- [48] M. M. Koochesfahani and P. E. Dimotakis.
Mixing and chemical reactions in a turbulent liquid mixing layer.
J. Fluid Mech., Vol. 170, pp. 83–112, 1986.
- [49] S. V. Sherikar and R. Chevray.
Aerosol formation in a mixing layer.
In L. J. S. Bradbury, F. Durst, B. E. Launder, F. W. Schmidt, and J. H. Whitelaw, editors, *Turbulent Shear Flows 3*, pp. 124–131. Springer-Verlag, 1982.
- [50] P. N. Papanicolaou and E. J. List.
Investigations of round vertical turbulent buoyant jets.
J. Fluid Mech., Vol. 195, pp. 341–391, 1988.
- [51] K. A. Buch and W. J. A. Dahm.
Experimental study of the fine-scale structure of conserved scalar mixing in turbulent shear flows. Part 1. $Sc \gg 1$.
J. Fluid Mech., Vol. 317, pp. 21–71, 1996.
- [52] G. K. Batchelor.
Small-scale variation of convected quantities like temperature in turbulent fluid. Part 1. General discussion and the case of small conductivity.
J. Fluid Mech., Vol. 5, pp. 113–133, 1959.
- [53] G. K. Batchelor.
Transport properties of two-phase materials with random structure.
Ann. Rev. Fluid Mech., Vol. 6, pp. 227–255, 1974.
- [54] A. W. Nienow and J. J. Ulbrecht.
Gas-liquid mixing and mass transfer.
In J. J. Ulbrecht and G. K. Patterson, editors, *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*, pp. 203–237. Gordon and Breach Sci. Pub., 1985.
- [55] A. W. Nienow.
The dispersion of solids in liquids.

- In J. J. Ulbrecht and G. K. Patterson, editors, *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*, pp. 273-307. Gordon and Breach Sci. Pub., 1985.
- [56] S. Corrsin.
Statistical behavior of a reacting mixture in isotropic turbulence.
Phys. Fluids, Vol. 1, No. 1, pp. 42-47, 1958.
- [57] S. Corrsin.
The reactant concentration spectrum in turbulent mixing with a first-order reaction.
J. Fluid. Mech., Vol. 11, pp. 407-416, 1961.
- [58] G. K. Batchelor, I. D. Howells, and A. A. Townsend.
Small-scale variation of convected quantities like temperature in turbulent fluid.
Part 2. The case of large conductivity.
J. Fluid Mech., Vol. 5, pp. 134-139, 1959.
- [59] S. Corrsin.
Further generalization of Onsager's cascade model for turbulent spectra.
Phys. Fluids, Vol. 7, No. 8, pp. 1156-1159, 1964.
- [60] Y. H. Pao.
Statistical behavior of a turbulent multicomponent mixture with first-order reactions.
AIAA J., Vol. 2, No. 9, pp. 1550-1559, 1964.
- [61] 矢野岳, 笠木信英.
高プラントル数流体における乱流熱輸送の直接数値シミュレーション.
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 63, No. 612, pp. 2840-2847, 1997.
- [62] J. J. Riley, R. W. Metcalfe, and S. A. Orszag.
Direct numerical simulations of chemically reacting turbulent mixing layers.
Phys. Fluids, Vol. 29, No. 2, pp. 406-422, 1986.
- [63] P. Givi and P. A. McMurtry.
Nonpremixed reaction in homogeneous turbulence: Direct numerical simulations.
AIChE J., Vol. 34, No. 6, pp. 1039-1042, 1988.
- [64] R. W. Bilger.
Turbulent flows with nonpremixed reactants.
In P. A. Libby and F. A. Williams, editors, *Turbulent Reacting Flows*, chapter 3, pp. 65-113. Springer-Verlag, 1980.
- [65] P. A. McMurtry and P. Givi.

- Direct numerical simulations of mixing and reaction in a nonpremixed homogeneous turbulent flow.
Combust. Flame, Vol. 77, pp. 171-185, 1989.
- [66] P. Givi.
Model-free simulations of turbulent reactive flows.
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 15, pp. 1-107, 1989.
- [67] M. Chakrabarti, R. Kerr, and J. C. Hill.
Direct numerical simulation of chemical selectivity in homogenous turbulence.
AIChE J., Vol. 41, No. 11, pp. 2356-2370, 1995.
- [68] M. Chakrabarti and J. C. Hill.
First-order closure theories for series-parallel reaction in simulated homogeneous turbulence.
AIChE J., Vol. 43, No. 4, pp. 902-912, 1997.
- [69] 小森悟, 黒瀬良一, 永翁龍一, 村上泰弘, 竹下俊二.
DNS による化学反応を伴う格子乱流場での混合反応機構の解明.
第 25 回乱流シンポジウム講演論文集, pp. 80-83, 1993.
- [70] 小森悟, 神崎隆男.
化学反応を伴う乱流場の数値シミュレーションの現状と問題点.
ケミカル・エンジニアリング, Vol. 40, No. 2, pp. 31-35, 1995.
- [71] 村上周三.
乱流モデル (I) レイノルズ平均モデル (その 1): 渦粘性型モデル.
日本流体力学会編 (編), 乱流解析, 数値流体力学シリーズ 3, 第 2 章, pp. 21-52. 東京大学出版会, 1995.
- [72] 村上周三.
乱流モデル (II) レイノルズ平均モデル (その 2): 応力方程式モデル.
日本流体力学会編 (編), 乱流解析, 数値流体力学シリーズ 3, 第 3 章, pp. 53-65. 東京大学出版会, 1995.
- [73] 長野靖尚, 辻俊博.
熱移動を伴う乱流解析.
日本流体力学会編 (編), 乱流解析, 数値流体力学シリーズ 3, 第 8 章, pp. 223-308. 東京大学出版会, 1995.
- [74] K. W. Mao and H. L. Toor.
Second-order chemical reactions with turbulent mixing.

- Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 10, No. 2, pp. 192–197, 1971.
- [75] G. K. Patterson.
Application of turbulence fundamentals to reactor modelling and scaleup.
Chem. Eng. Commun., Vol. 8, pp. 25–52, 1981.
- [76] A. Dutta and J. M. Tarbell.
Closure models for turbulent reacting flows.
AIChE J., Vol. 35, No. 12, pp. 2013–2027, 1989.
- [77] 高城敏美.
燃烧流の解析.
日本流体力学会編（編），燃烧・希薄流・混相流・電磁流体の解析，数値流体力学シリーズ 5，第1章，pp. 1–35. 東京大学出版会，1995.
- [78] 市川陽一.
地域および地球環境問題とその対策（大気汚染，酸性雨対策）.
日本機械学会講習会教材 [No.95-55]，pp. 25–31, 1995.
- [79] R. W. Bilger.
Conditional moment closure for turbulent reacting flow.
Phys. Fluids A, Vol. 5, No. 2, pp. 436–444, 1993.
- [80] A. Yu. Klimenko.
Multicomponent diffusion of various admixtures in turbulent flow.
Fluid Dyn., Vol. 25, pp. 327–334, 1990.
- [81] W. E. Mell, V. Nilsen, G. Kosaly, and J. J. Riley.
Investigation of closure model for nonpremixed turbulent reacting flow.
Phys. Fluids, Vol. 6, No. 3, pp. 1331–1356, 1994.
- [82] N. S. A. Smith, R. W. Bilger, C. D. Carter, R. S. Barlow, and J. Y. Chen.
A comparison of CMC and PDF modelling predictions with experimental nitric oxide LIF/Raman measurements in a turbulent H_2 jet flame.
Combust. Sci. and Technol., Vol. 105, pp. 357–375, 1995.
- [83] 久保貴，酒井康彦，中村育雄.
反応性液体乱流噴流における条件付平均濃度特性の解析.
第30回乱流シンポジウム講演論文集，pp. 207–208, 1998.
- [84] J. D. Li and R. W. Bilger.
Measurement and prediction of the conditional variance in a turbulent reactive-scalar mixing layer.

- Phys. Fluids A*, Vol. 5, No. 12, pp. 3255–3264, 1993.
- [85] N. Swaminathan and R. W. Bilger.
Study of the conditional covariance and variance equations for second order conditional moment closure.
Phys. Fluids, Vol. 11, No. 9, pp. 2679–2695, 1999.
- [86] 小林敏雄, 谷口伸行, 戴毅.
乱流モデル (III) Large Eddy Simulation.
日本流体力学会編 (編), 乱流解析, 数値流体力学シリーズ 3, 第4章, pp. 67–118.
東京大学出版会, 1995.
- [87] A. W. Cook and J. J. Riley.
A subgrid model for equilibrium chemistry in turbulent flows.
Phys. Fluids, Vol. 6, No. 8, pp. 2868–2870, 1994.
- [88] 道岡武信, 小森悟.
反応乱流場の LES におけるサブグリッドスケール反応モデル.
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 65, No. 631, pp. 839–846, 1999.
- [89] F. Gao and E. E. O'Brien.
A large-eddy simulation scheme for turbulent reacting flows.
Phys. Fluids A, Vol. 5, No. 6, pp. 1282–1284, 1993.
- [90] P. J. Colucci, F. A. Jaber, P. Givi, and S. B. Pope.
Filtered density function for large eddy simulation of turbulent reacting flows.
Phys. Fluids, Vol. 10, No. 2, pp. 499–515, 1998.
- [91] W. K. Bushe and H. Steiner.
Conditional moment closure for large eddy simulation of nonpremixed turbulent reacting flows.
Phys. Fluids, Vol. 11, No. 7, pp. 1896–1906, 1999.
- [92] T. S. Lundgren.
Distribution functions in the statistical theory of turbulence.
Phys. Fluids, Vol. 10, No. 5, pp. 969–975, 1967.
- [93] C. Dopazo and E. E. O'Brien.
An approach to the autoignition of a turbulent mixture.
Acta Astronautica, Vol. 1, pp. 1239–1266, 1974.
- [94] S. B. Pope.
The probability approach to the modeling of turbulent reacting flows.

- Combust. Flame*, Vol. 27, pp. 299–312, 1976.
- [95] S. B. Pope.
A Monte Carlo method for the PDF equations of turbulent reactive flow.
Combust. Sci. Technol., Vol. 25, pp. 159–174, 1981.
- [96] P. Givi, W. A. Sirignano, and S. B. Pope.
Probability calculations for turbulent jet flows with mixing and reaction of NO and O₃.
Combust. Sci. Technol., Vol. 37, pp. 59–78, 1984.
- [97] T. V. Nguyen and S. B. Pope.
Monte Carlo calculations of turbulent diffusion flames.
Combust. Sci. Technol., Vol. 42, pp. 13–45, 1984.
- [98] S. B. Pope.
Transport equation for the joint probability density function of velocity and scalars in turbulent flow.
Phys. Fluids, Vol. 24, No. 4, pp. 588–596, 1981.
- [99] S. B. Pope.
Calculations of velocity-scalar joint pdf's.
In L. J. S. Bradbury, F. Durst, B. E. Launder, F. W. Schmidt, and J. H. Whitelaw, editors, *Turbulent Shear Flows 3*, pp. 113–123, Springer-Verlag, 1982.
- [100] S. B. Pope.
Calculations of a plane turbulent jet.
AIAA J., Vol. 22, No. 7, pp. 896–904, 1984.
- [101] S. B. Pope.
A Lagrangian two-time probability density function equation for inhomogeneous turbulent flows.
Phys. Fluids, Vol. 26, No. 12, pp. 3448–3450, 1983.
- [102] M. S. Anand and S. B. Pope.
Diffusion behind a line source in grid turbulence.
In L. J. S. Bradbury, F. Durst, B. E. Launder, F. W. Schmidt, and J. H. Whitelaw, editors, *Turbulent Shear Flows 4*, pp. 46–61, Springer-Verlag, 1985.
- [103] G. I. Taylor.
Diffusion by continuous movements.
Proc. Lond. Math. Soc., Vol. 20, pp. 196–212, 1921.

- [104] S. B. Pope.
Lagrangian pdf methods for turbulent flows.
Annu. Rev. Fluid Mech., Vol. 26, pp. 23–63, 1994.
- [105] S. B. Pope.
The vanishing effect of molecular diffusivity on turbulent dispersion: implications for turbulent mixing and the scalar flux.
J. Fluid Mech., Vol. 359, pp. 299–312, 1998.
- [106] D. C. Haworth and S. B. Pope.
A generalized Langevin model for turbulent flows.
Phys. Fluids, Vol. 29, No. 2, pp. 387–405, 1986.
- [107] D. C. Haworth and S. B. Pope.
A pdf modeling study of self-similar turbulent free shear flows.
Phys. Fluids, Vol. 30, No. 4, pp. 1026–1044, 1987.
- [108] D. C. Haworth and S. B. Pope.
Monte Carlo solutions of a joint pdf equation for turbulent flows in general orthogonal coordinates.
J. Comput. Phys., Vol. 72, pp. 311–346, 1987.
- [109] 酒井康彦, 中村育雄, 角田博之, 英孝太.
確率モデルによる管内乱流拡散に関する研究.
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 61, No. 583, pp. 853–860, 1995.
- [110] Y. Sakai, I. Nakamura, H. Tsunoda, and K. Hanabusa.
Diffusion in turbulent pipe flow using a stochastic model.
JSME International Journal, Series B, Vol. 39, No. 4, pp. 667–675, 1996.
- [111] 酒井康彦, 中村育雄, 窪田達也, 三輪昌隆.
一般化ランジュバンモデルによる円管内乱流中の壁面点源ブルーム物質拡散場の数値シミュレーション (物質注入源下流に面源を置いた場合).
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 62, No. 603, pp. 3846–3853, 1996.
- [112] S. B. Pope.
On the relationship between stochastic Lagrangian models of turbulence and second-moment closure.
Phys. Fluids, Vol. 6, No. 2, pp. 973–985, 1994.
- [113] S. B. Pope and Y. L. Chen.
The velocity-dissipation probability density function model for turbulent flows.

- Phys. Fluids A*, Vol. 2, No. 8, pp. 1437–1449, 1990.
- [114] S. B. Pope.
Application of the velocity-dissipation probability density function model to inhomogeneous turbulent flows.
Phys. Fluids A, Vol. 3, No. 8, pp. 1947–1957, 1991.
(誤植訂正, *Phys. Fluids A*, Vol. 4, No. 5, p. 1088, 1992) .
- [115] T. D. Dreeben and S. B. Pope.
Probability density function/Monte Carlo simulation of near-wall turbulent flows.
J. Fluid Mech., Vol. 357, pp. 141–166, 1998.
- [116] C. W. Gardiner.
Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences.
Springer, 2nd edition, 1985.
- [117] C. Dopazo.
Probability density function approach for a turbulent axisymmetric heated jet. Centerline evolution.
Phys. Fluids, Vol. 18, No. 4, pp. 397–404, 1975.
- [118] R. L. Curl.
Dispersed phase mixing: I. Theory and effects in simple reactors.
AIChE J., Vol. 9, No. 2, pp. 175–181, 1963.
- [119] C. Dopazo.
Relaxation of initial probability density functions in the turbulent convection of scalar fields.
Phys. Fluids, Vol. 22, No. 1, pp. 20–30, 1979.
- [120] J. Janicka, W. Kolbe, and W. Kollmann.
Closure of the transport equation for the probability density function of turbulent scalar fields.
J. Non-Equilib. Thermodyn., Vol. 4, pp. 47–66, 1979.
- [121] S. B. Pope.
An improved turbulent mixing model.
Combust. Sci. Technol., Vol. 28, pp. 131–145, 1982.
- [122] L. Valiño and C. Dopazo.
A binomial Langevin model for turbulent mixing.
Phys. Fluids A, Vol. 3, No. 12, pp. 3034–3037, 1991.

- [123] V. Eswaran and S. B. Pope.
Direct numerical simulations of the turbulent mixing of a passive scalar.
Phys. Fluids, Vol. 31, No. 3, pp. 506–520, 1988.
- [124] H. Chen, S. Chen, and R. H. Kraichnan.
Probability distribution of a stochastically advected scalar field.
Phys. Rev. Lett., Vol. 63, No. 24, pp. 2657–2660, 1989.
- [125] S. B. Pope.
Mapping closures for turbulent mixing and reaction.
Theoret. Comput. Fluid Dynamics, Vol. 2, pp. 255–270, 1991.
- [126] F. Gao and E. E. O'Brien.
A mapping closure for multispecies Fickian diffusion.
Phys. Fluids A, Vol. 3, No. 5, pp. 956–959, 1991.
- [127] L. Valiño and F. Gao.
Monte Carlo implementation of a single-scalar mapping closure for diffusion in the presence of chemical reaction.
Phys. Fluids A, Vol. 4, No. 9, pp. 2062–2069, 1992.
- [128] E. E. O'Brien and A. Sahay.
Asymptotic behavior of the amplitude mapping closure.
Phys. Fluids A, Vol. 4, No. 3, pp. 1773–1775, 1992.
- [129] K. Tsai and R. O. Fox.
Pdf simulation of a turbulent series-parallel reaction in an axisymmetric reactor.
Chem. Engng. Sci., Vol. 49, No. 24B, pp. 5141–5158, 1994.
- [130] M. Pipino and R. O. Fox.
Reactive mixing in a tubular jet reactor: A comparison of pdf simulations with experimental data.
Chem. Engng. Sci., Vol. 49, No. 24B, pp. 5229–5241, 1994.
- [131] R. O. Fox.
Improved Fokker-Planck model for the joint scalar, scalar gradient PDF.
Phys. Fluids, Vol. 6, No. 1, pp. 334–348, 1994.
- [132] R. O. Fox.
The spectral relaxation model of the scalar dissipation rate in homogeneous turbulence.
Phys. Fluids, Vol. 7, No. 5, pp. 1082–1094, 1995.

- [133] 酒井康彦, 久保貴, 中村育雄.
化学反応を伴う乱流噴流拡散の研究 (第 1 報, 多成分変動濃度測定システムの有効性).
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 64, No. 628, pp. 4053-4061, 1998.
- [134] 酒井康彦, 久保貴, 中村育雄.
化学反応を伴う乱流噴流拡散の研究 (第 2 報, 反応濃度場の特性).
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 64, No. 628, pp. 4062-4070, 1998.
- [135] Y. Sakai, I. Nakamura, and T. Kubo.
An experimental study on the consecutive and competing reaction in a turbulent liquid jet by the light absorption spectrometric method.
In *Proceeding of the Eleventh Symposium on Turbulent Shear Flows*, pp. 18.19-18.24, 1997.
- [136] R. W. Bilger.
Turbulent jet diffusion flames.
Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 1, pp. 87-109, 1976.
- [137] J. R. Bourne, F. Kozicki, and P. Rys.
Mixing and fast chemical reaction - I.
Chem. Engng. Sci., Vol. 36, No. 10, pp. 1643-1648, 1981.
- [138] W. Angst, J. R. Bourne, and P. Dell'ava.
Mixing and fast chemical reaction - IX.
Chem. Engng. Sci., Vol. 39, No. 2, pp. 335-342, 1984.
- [139] C. A. Friehe, C. W. Van Atta, and C.H. Gibson.
Jet turbulence: Dissipation rate measurements and correlations.
In *Turbulent Shear Flows, AGARD Conference Proceedings*, No. 93, pp. 18.1-18.7, 1972.
- [140] N. R. Panchapakesan and J. L. Lumley.
Turbulence measurements in axisymmetric jets of air and helium. Part 1. Air jet.
J. Fluid Mech., Vol. 246, pp. 197-223, 1993.
- [141] 酒井康彦.
吸光度法による乱流拡散の実験的研究.
名古屋大学工学部博士学位論文, 1984.
- [142] 久保貴, 酒井康彦, 中村育雄.
連続競争反応を伴う乱流噴流拡散の研究 (第 1 報, 3 成分変動濃度測定の有効性).

- 日本機械学会論文集 (B 編), (投稿中).
- [143] 久保貴, 酒井康彦, 中村育雄.
連続競争反応を伴う乱流噴流拡散の研究 (第 2 報, 反応濃度場の特性).
日本機械学会論文集 (B 編), (投稿中).
- [144] I. Nakamura, Y. Sakai, and M. Miyata.
Diffusion of matter by a non-buoyant plume in grid-generated turbulence.
J. Fluid Mech., Vol. 178, pp. 379–403, 1987.
- [145] T. K. Sherwood, R. L. Pigford, and C. R. Wilke.
MASS TRANSFER, chapter 2.
McGraw-Hill, 1975.
- [146] 酒井康彦, 久保貴, 中村育雄.
PDF 法による液相反応性スカラ混合層の数値計算 (分子拡散に対する確率過程モデルの評価).
日本機械学会論文集 (B 編), Vol. 65, No. 636, pp. 2081–2088, 1999.
- [147] T. Hulek and R. P. Lindstedt.
Transported pdf modelling of nitric oxide conversion in a mixing layer.
In *Proceedings of the Tenth Symposium on Turbulent Shear Flows*, pp. 22.7–22.12., 1995.



