

メタン-水素予混合火炎における
火炎特性と燃焼速度

森山 達也

東海国立大学機構
名古屋大学大学院工学研究科
機械システム工学専攻

メタン-水素予混合火炎における火炎特性と燃焼速度

	頁
1. 序論	1
1.1. 地球温暖化抑制のための課題	1
1.2. 水素利用の可能性	2
1.3. 本論文の目的	4
1.4. 本論文の構成	9
2. メタン-水素予混合火炎の OH 自発光強度と燃焼速度	11
2.1. 研究目的	11
2.2. 実験条件	11
2.2.1. バーナ	11
2.2.2. 燃料・空気供給系	11
2.2.3. 光学系	17
2.3. 実験結果	19
2.3.1. 火炎概観と燃焼速度	19
2.3.2. OH 自発光強度	22
2.4. 考察	41
2.5. まとめ	55
3. メタン-水素予混合火炎の OH 蛍光強度と燃焼速度	56
3.1. 研究目的	56
3.2. 実験装置および実験条件	56
3.2.1. バーナおよび燃料・空気供給系	56
3.2.2. 光学系	56
3.3. 実験結果	57
3.3.1. 火炎概観と燃焼速度	57
3.3.2. OH 蛍光強度	59
3.4. 考察	63

3.5. まとめ	74
4. メタン-水素予混合火炎の二次元数値シミュレーション	75
4.1. 研究目的.....	75
4.2. 数値シミュレーションの計算領域と計算条件.....	75
4.3. 数値シミュレーションの結果	78
4.4. 考察	86
4.4.1. OH 濃度および発熱速度.....	86
4.4.2. OH 濃度と OH 蛍光強度および燃焼速度・発熱速度との関係	96
4.5. まとめ	99
5. 結論	101
参考文献	104
謝辞.....	109

1. 序論

1.1. 地球温暖化抑制のための課題

近年、地球温暖化に伴い、世界各地において気温の上昇に加え、集中豪雨・熱波や竜巻などの異常気象が発生している。これ以外にも氷河の融解による海面上昇、生態系の変化を含む数多くの気候変動による問題や災害が頻発しており、我々人類の生活はますます脅かされている[1]。気象庁によれば、20世紀末に比べ21世紀末では、全国平均の年間平均気温は1.4~4.5°C程度上昇すると予測されている。また、年間の猛暑日（最高気温が35°C以上の日）の日数についても、3~19日程度増加すると予測されている[2]。現在、国内の熱中症による死亡者数は年間で数百人規模であるが[3]、地球温暖化が進行するにつれ、その数は今後さらに増加してゆくと想定される。地球温暖化の抑制は、今やこの世界における最も大きな課題の一つと言える。

地球温暖化の主な原因は、人類の活動による二酸化炭素などの温室効果ガスの排出であると考えられている。先日公開された IPCC の第6次報告書の Fig.1.1 にあるように、もはや地球温暖化と人類による温室効果ガス排出の関係は明白になりつつある[4]。二酸化炭素などの温室効果ガスの排出量削減が、我々人類にとって喫緊の課題となっていることは、紛れもない事実である。

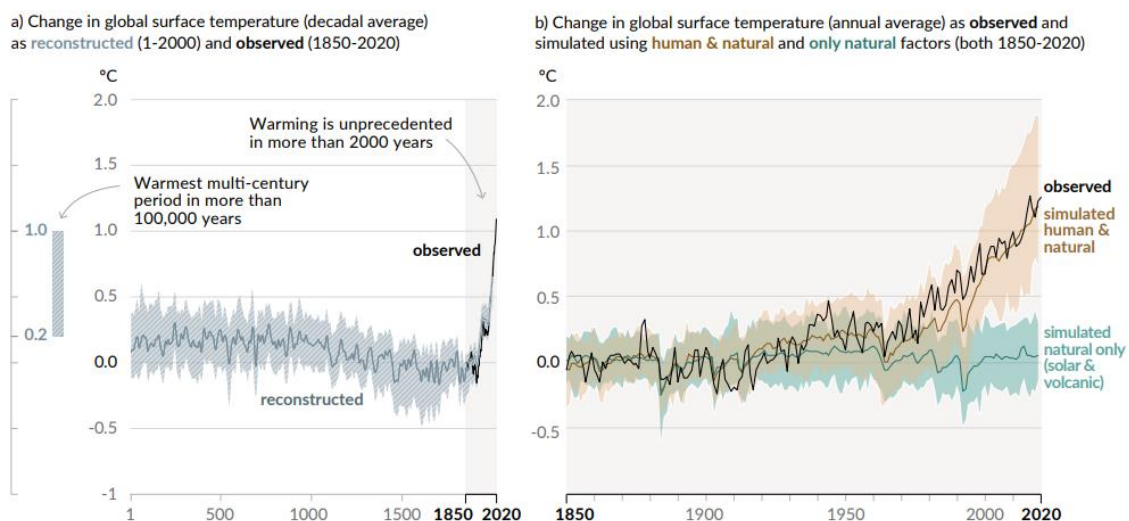


Fig.1.1 History of global temperature change and causes of recent warming[4]

これらの問題を解決するため、1992年に採択された国連気候変動枠組条約以降、世界各国により温室効果ガス排出量削減に向けた議論がなされている。1997年には先進国の温室効果ガス排出量に関し、法的拘束力のある数値目標を設定した京都議定書が採択された。また、2015年には途上国を含む全ての国が削減目標の対象となったパリ協定が採択されている。

そのような中、我が国においても2020年10月、2050年に脱炭素社会の実現を目指すことが宣言され、「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されている。このグリーン成長戦略では、14の重要分野ごとに高い目標を掲げた上で、現状の課題および今後の取り組みについて明記し、予算、税、規制改革・標準化、国際連携など、あらゆる政策を盛り込んだ計画が検討されている[5,6]。

また、先日英国にて開催された国連気候変動枠組条約第26回締約国会議（COP26）においても、各国の間に一部意見の相違は見られるものの、石炭火力発電の廃止・自動車の脱炭素化等をはじめとして、温室効果ガス削減に向けた声明が数多く発表されている。

以上のような状況から、今後、我々の生活における様々な場面に対して、脱炭素化に関する取り組みがますます加速してゆくものと思われる。

1.2. 水素利用の可能性

温室効果ガス削減のためには、石油や天然ガスなどの化石燃料の使用量を削減する必要がある。そのために現在、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの活用が急速に進められている。2020年の世界の再生可能エネルギー導入容量（最大発電可能量）は261GWであり、新規の電力容量のうち80%以上が再生可能エネルギーによるものとなっている[7]。しかし、再生可能エネルギーは気象条件や時間帯による出力変動が大きいことから、十分な容量の蓄電池などを併設しなければ供給量が安定せず、エネルギーの需要に対する不足が生じるという課題が存在する。

そこで現在、化石燃料に代わる燃料として、水素が注目されている。水素は燃焼の際に二酸化炭素を排出しないため、再生可能エネルギー起源の電力を利用して水素を製造・貯蔵し、化石燃料の代替として利用することが世界各地で検討・推進されている[8-14]。再生可能エネルギー由来の水素はグリーン水素と呼ばれる。ただし、グリーン水素についても供給量が安定せず、水素貯蔵設備などを併設しなければ、需要に対する流量・熱量の不足が生じる可能性がある。そこで、脱炭素化に向けた過渡期において、化石燃料の中でも

二酸化炭素排出量が少ない天然ガスに水素を添加・混合し、既存のガス配管を用いて輸送・利用する検討が行われている[15-17]。天然ガスの供給に一般的に使用される圧力範囲（1MPa以下）においては、現在使用されている都市ガス導管に水素を適用した場合でも、問題なく使用できることが確認されている[18]。水素火炎は基本的に不可視であるため、炭化水素系の燃料と混合することにより、通常の天然ガス火炎のように可視化できるという利点も存在する[19]。

また昨今、水素と二酸化炭素からメタンを合成するメタネーション技術について、様々な検討がなされている[20-23]。メタネーションは通常、Sabatier 反応と呼ばれる式(1.1)の反応によって行われる。



この反応により、火力発電所や化石燃料を熱源として使用している工場等から排出される二酸化炭素とグリーン水素から合成されるメタンはカーボンニュートラルメタンと呼ばれる。このカーボンニュートラルメタンも利用時には二酸化炭素が排出されるが、メタネーション時に回収される二酸化炭素と相殺されることから、カーボンニュートラルな燃料である。Fig1.2に示すように、2050年のカーボンニュートラルに向け、水素と合わせて今後の活用が期待されている[24,25]。メタネーションによって生成された燃料は、従来の天然ガス向けの配管や設備がそのまま利用できるという利点があるが、式(1.1)のメタネーションの反応過程において、触媒の性能や温度・圧力等の平衡条件により、原料である水素の一部が反応し切らずに残留する場合が存在する。そこで、触媒の高性能化や反応器を複数段とすることにより、メタネーションの原料である水素および二酸化炭素の転換率を向上させるための研究が行われている[23]ものの、これに伴いメタネーションのコストは大きくなると想定される。しかし、メタン-水素の予混合気の燃焼特性を把握できていれば、上記のように水素が混在する場合においても、その燃料を安全かつ有効に使用することができるため、設備の高性能化が不要となり、メタネーションに係るコストを抑えられる可能性がある。これにより、最終的にはカーボンニュートラルメタンの利用拡大による二酸化炭素排出量削減に寄与できるものと考えられる。

さらに、水素はメタンなどの炭化水素系の燃料と比較して燃焼速度が大きく逆火を起こしやすいことや、断熱火炎温度が高くなるなどの特性がある[26]ため、適切に取り扱わな

ければ、燃焼機器や被加熱物に損傷を与える恐れがある。したがって、上記のような水素を含む混合燃料やその火炎について、安全を担保しつつ活用してゆくためには、水素を混合した炭化水素の燃焼特性を十分に把握しておく必要がある。

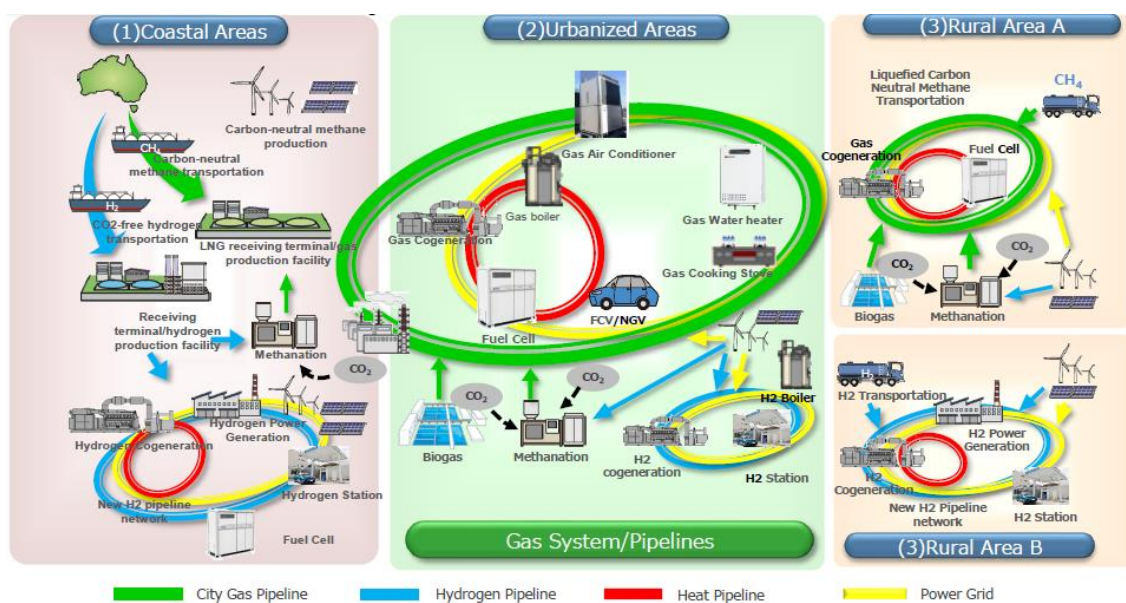


Fig.1.2 Image of gas supply in 2050[24]

1.3. 本論文の目的

これまでにも、水素と炭化水素系の燃料の混焼に関する研究は数多く実施されている[27-41]。例えば Hu らは、定容容器内におけるメタン-水素-空気の子混合気の燃焼を対象とした計測試験により、子混合気中の水素割合が変化した場合の層流燃焼速度の変化について検討している[35]。また Coppens らは、メタン-水素-空気の子混合平面火炎を対象とした計測試験により、水素割合が変化した場合の燃焼速度の変化や NO 濃度の変化について検討している[33]。また昨今では、Fig.1.3 に示すように、ガスタービンのような実際の燃焼機器に対し、これらの混合燃料を適用する取り組みも存在している[42,43]。一方で、ガスタービンやガスエンジンに加え、工業炉等における加熱源として広く使用されている都市ガス用バーナ等の燃焼機器についても今後、水素を含む混合燃料の適用が拡大してゆくと想定される。したがって、これらの混合燃料を様々な実用燃焼器に適用した場合の火炎特性について、極力簡易かつ適切に評価できる手法を構築する必要があるが、時に複雑な形

状を持つ実用燃焼器において、局所的な燃焼速度や発熱速度等の特性を計測することは非常に難しく、ほとんど実施されていない。

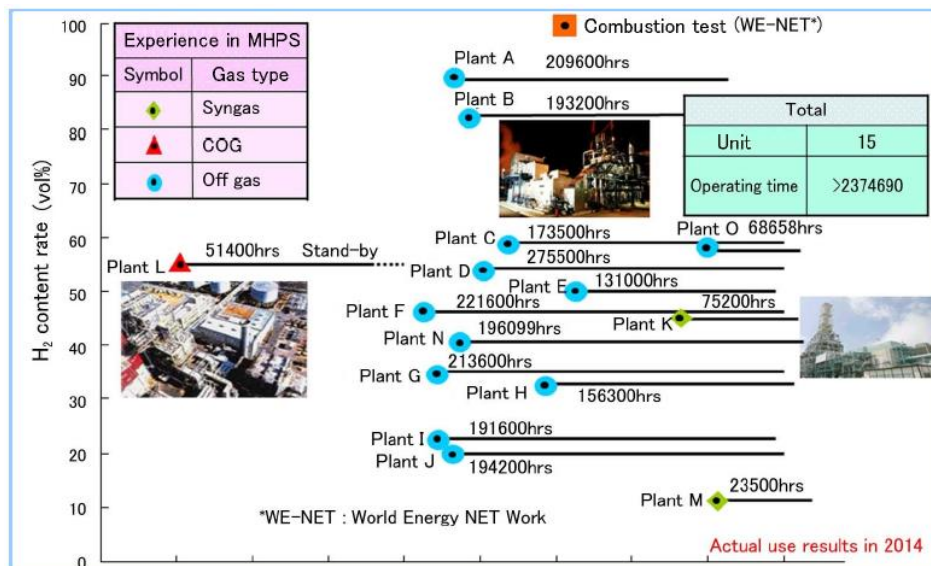


Fig.1.3 Hydrogen rich fuel operating experience at Mitsubishi Heavy Industries[42]

そこで本研究では、火炎中の OH ラジカルに着目した。OH は燃焼場に比較的多く存在し、火炎面の検出や既燃ガス・未燃ガスの区別などに利用できるため、火炎構造の可視化に広く用いられている。また、炭化水素系燃料の火炎において、燃焼領域における OH 濃度の最大値が火炎の燃焼速度や発熱速度と相関があることも報告されている[44,45]。水素添加時においてもこのような関係が確認できれば、燃焼領域における OH 濃度を測定することにより、乱流火炎における局所の燃焼速度を定量的に評価することが可能となる。したがって、まずは層流火炎を対象として、水素添加時においてもこのような関係が成り立つかを確認しておくことは、火炎の基礎的な特性を把握し、今後、より複雑な燃焼形態である乱流火炎などについて検討する上で、有用である。

火炎中の OH ラジカルを可視化する手法としては、OH が発する自発光[46-55]の強度を計測する手法や、OH レーザ誘起蛍光法 (OH Planar Laser Induced Fluorescence : OH-PLIF) により蛍光強度[44,45,56-66]を計測する手法が存在している。これらの手法を利用して、水素と炭化水素の混合燃料を適用した場合の火炎特性を調査した研究については、既に実際の燃焼器を用いた計測についても実施されている。

例えば Reyes らは、定容容器内におけるメタン-水素-空気の予混合気の燃焼を対象に、OH および CH の自発光強度を計測し、火炎温度や発熱速度との関係について検討している[53]。また Zhang らは、Fig.1.4 に示すように、ブンゼンバーナによるメタン-水素の予混合乱流火炎を対象に、OH の蛍光強度の計測により、火炎面の構造や燃焼速度について検討している[63]。

本研究で検討するような混合燃料の火炎特性について把握するためには、上記のような火炎中のラジカル濃度を含む濃度場と温度場を含む火炎構造や燃焼速度・発熱速度等の推定が重要となる。しかし、すべての化学種の濃度や温度を実験により計測することは容易ではなく、さらに複数の条件および位置において計測を実施する必要があるため、莫大なコストや時間を要する作業となる。このような場合、コンピュータを用いて燃焼反応を含む数値シミュレーションを実施し、対象となる火炎を模擬することによりこれらの値を調査することは、昨今の計算機の能力向上も相まって、非常に有用な手法と言える。

例えば Di Sarli らは、メタン-水素-空気の予混合火炎を対象とした数値シミュレーションにより、予混合気中の水素割合が変化した場合の層流燃焼速度について検討している[67]。また Hawkes らや Hernández-Pérez らは、Fig.1.5 に示すように、メタン-水素-空気の予混合火炎を対象とした数値シミュレーションを実施し、CO や NO の生成における水素添加の影響について検討している[68,69]。

ただし、都市ガス用のバーナ等の燃焼機器を対象に、OH の自発光強度や蛍光強度の計測結果について、計測試験と同一の火炎を再現した数値シミュレーションとの組み合わせにより、都市ガスと水素を混焼する場合の OH 濃度や燃焼速度・発熱速度との関係性について詳細に確認した事例はほとんど存在しない。これらの関係性を得ることができれば、計測試験によって得られる自発光強度や蛍光強度から、本来であれば数値シミュレーションによってのみ得られる局所的な燃焼速度や発熱速度を推定することが可能となる。これにより、バーナ等の燃焼機器に水素を含む混合燃料を適用した場合の火炎について、局所燃焼速度や発熱速度から逆火や局所加熱の可能性を予測するような場合に、計測試験または数値シミュレーションのいずれか適用しやすい手法を選択することができるようになる。また、その成果をもとに、水素混焼に適した燃焼機器の設計や、従来の都市ガス用燃焼機器へ混合燃料を適用した際に万が一トラブルが発生した場合の原因究明にも活用できる。水素混焼時の燃焼現象の解明のためにも、上記のような検討は不可欠である。

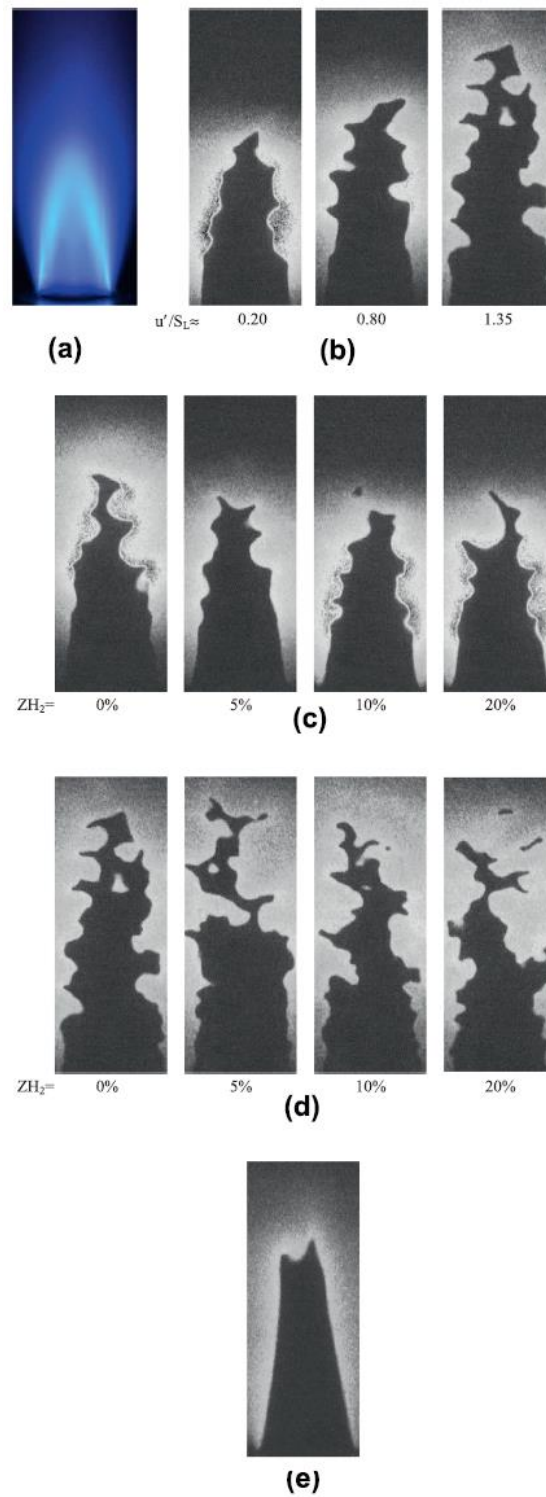


Fig.1.4 Example of combustion experiment using hydrogen containing fuel (Investigation of turbulent premixed flames by OH-PLIF)[63]

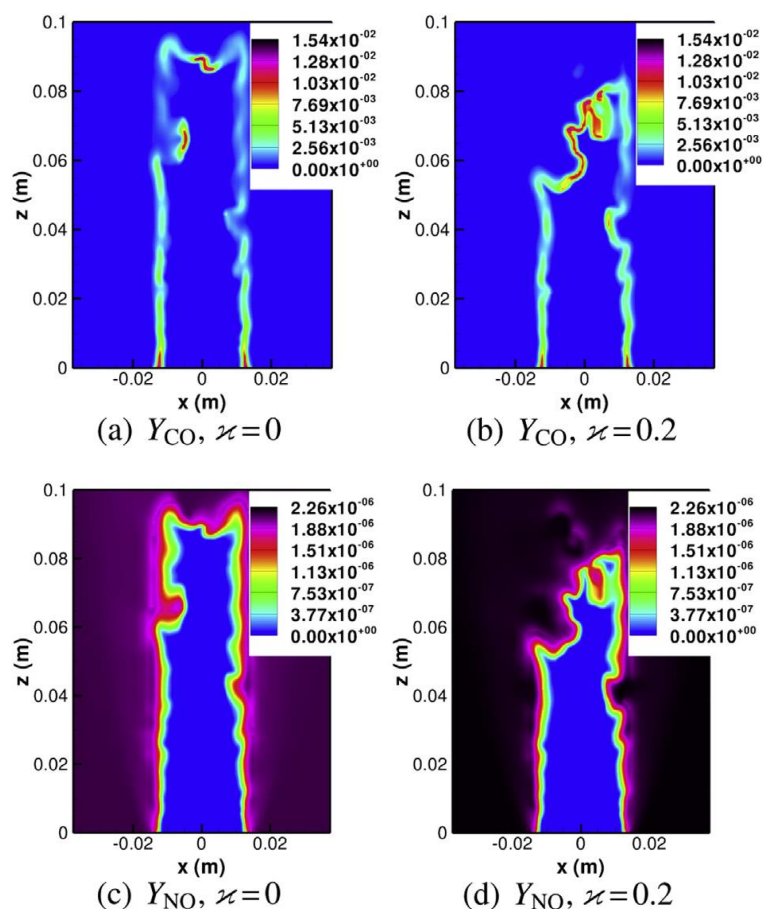


Fig.1.5 Example of numerical simulation for flames using hydrogen containing fuel (Planar cuts of CO and NO mass fraction distributions of the Bunsen flames, Left: methane-air flame, Right: hydrogen-methane-air flame)[69]

本研究では、バーナでの水素混焼時における OH 自発光強度・蛍光強度および燃焼速度・発熱速度の関係性について確認するため、工業炉向けの都市ガスバーナを対象とした検討に先立ち、家庭用燃焼機器等において広く利用されているブンゼンバーナを対象とした。最終的には乱流・非予混合火炎を形成するような工業炉向けのバーナへ同様の研究を展開することを想定しているが、本研究にて対象とするブンゼンバーナは軸対称形状の火炎が形成でき、計測および数値シミュレーションの精度が得やすいため、混合燃料の基礎的な特性の把握が容易であるという利点がある。そこで今回はこのブンゼンバーナを用い、都市ガスの主成分であるメタンおよび、メタン-水素の層流・予混合火炎を対象として、OH

自発光強度・蛍光強度の計測および数値シミュレーションによって、燃料組成が変化した場合の火炎中の OH 濃度の変化および、燃焼速度・発熱速度との関係について検討した。

1.4. 本論文の構成

本論文においては、水素が含まれる炭化水素燃料の燃焼特性の把握を目的に、メタンおよびメタン-水素と空気の子混合火炎を対象として、火炎中の OH ラジカルを計測し、OH ラジカルと燃焼速度・発熱速度との関係を実験と数値シミュレーションによって検討した。

1 章（本章）においては、地球温暖化の影響の深刻さ、その抑制に向けた二酸化炭素排出量削減の必要性、そのための化石燃料の使用量削減に対する水素利用の可能性および、水素と炭化水素系の燃料の混焼についての知見の重要性に触れ、ブンゼンバーナを対象として計測試験と数値シミュレーションを組み合わせることにより、水素混焼時の OH 自発光強度・蛍光強度および燃焼速度・発熱速度との関係性を確認し、火炎の基礎的な特性を把握するという本研究の目的について記述した。

2 章においては、ブンゼンバーナに形成されるメタン-水素と空気の子混合火炎について、火炎中の OH 濃度を推定する手法のうち、比較的簡易な手法である OH 自発光強度の計測を実施した。また、計測試験と同じ組成の子混合気を用いた平面一次元火炎の数値シミュレーションを実施し、火炎中の OH 濃度・発熱速度の変化について考察するとともに、計測試験で得られた OH 自発光強度・燃焼速度と数値シミュレーションで得られた OH 濃度・発熱速度の関係について確認し、メタン-水素-空気の火炎において、OH 自発光強度から OH 濃度や燃焼速度・発熱速度を推定できるかについて検討した。

3 章においては、2 章と同様のメタン-水素と空気の子混合火炎に対して、火炎の二次元断面計測が可能な手法である OH レーザ誘起蛍光法 (OH-PLIF) を適用した。また、2 章と同様に平面一次元火炎の数値シミュレーションの結果を用い、火炎中の OH 濃度・発熱速度の変化および、計測試験で得られた OH 蛍光強度・燃焼速度と数値シミュレーションで得られた OH 濃度・発熱速度の関係について確認し、メタン-水素-空気の火炎において、OH 蛍光強度から OH 濃度や燃焼速度・発熱速度を推定できるかについて検討した。

4 章においては、2 章および 3 章の計測試験において対象としたブンゼンバーナに形成される火炎を模擬した二次元軸対称火炎の数値シミュレーションを実施し、水素添加時の火炎中の OH 濃度・発熱速度の変化について考察した。また、2 章および 3 章で実施した平面一次元火炎の数値シミュレーションの結果との比較を行うとともに、一次元火炎のシ

ミュレーションでは検討できない，予混合火炎の周囲に形成される拡散火炎についても検討した．

最後に，5章においては，2章から4章までの成果を総括し，本研究にて得られた主な結論をまとめるとともに，今後の研究について記載した．

2. メタン-水素予混合火炎の OH 自発光強度と燃焼速度

2.1. 研究目的

本章では、火炎中の OH 濃度を推定する手法のうち、比較的簡易に計測できる OH の自発光[46-55]に着目し、ブンゼンバーナに形成されるメタン-水素と空気の層流予混合火炎の OH 自発光強度および燃焼速度を実験により計測した。また、計測試験と同じ組成の予混合気を用いた平面一次元火炎の数値シミュレーションを行い、実験では直接計測することができない OH 濃度および発熱速度について検討し、燃料に水素を添加した場合の変化について考察した。さらに、実験で得られた OH 自発光強度および燃焼速度と数値シミュレーションで得られた OH 濃度および発熱速度の関係について確認し、メタン-水素-空気の火炎において、OH 自発光強度から OH 濃度や燃焼速度・発熱速度を推定できるかについて検討した。

2.2. 実験条件

2.2.1. バーナ

Fig.2.1 に本研究に用いたブンゼンバーナの写真および内部構造を示す。Fig.2.1(a)は側面から、Fig.2.1(b)は上面からの写真であり、Fig.2.1(c)は内部構造図である。バーナ出口の内径は 14mm である。バーナ内部にはステンレス製メッシュおよびガラス製ビーズが充填されており、火炎面の変動が小さいほぼ定常の層流火炎が形成される構造となっている。燃料にはメタンのみ、またはメタンと水素を混合させた燃料を用い、燃料と空気の混合気をバーナ下部から流入させて形成した予混合層流火炎を計測対象とした。

2.2.2. 燃料・空気供給系

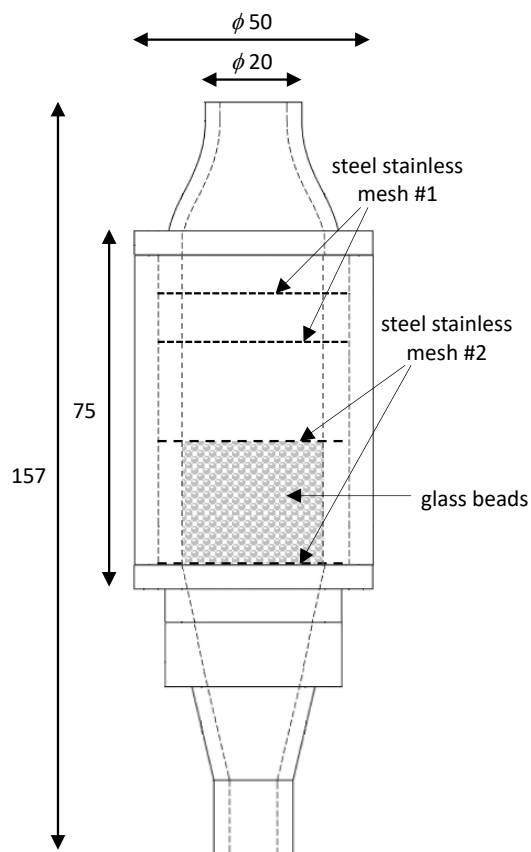
計測に用いた実験装置の概略図を Fig.2.2 に示す。また、燃料および空気の供給系を Fig.2.3 に示す。供給系はポンペ、圧力制御弁、マスフローコントローラ (SEC-E40 / SEC-E50, 株式会社堀場エステック)、コントロールユニット (PAC-D2 / PE-D20, 株式会社堀場エステック) および流量制御弁から構成されている。



(a) Side view



(b) Top view



(c) Internal structure image

Fig.2.1 Bunsen burner

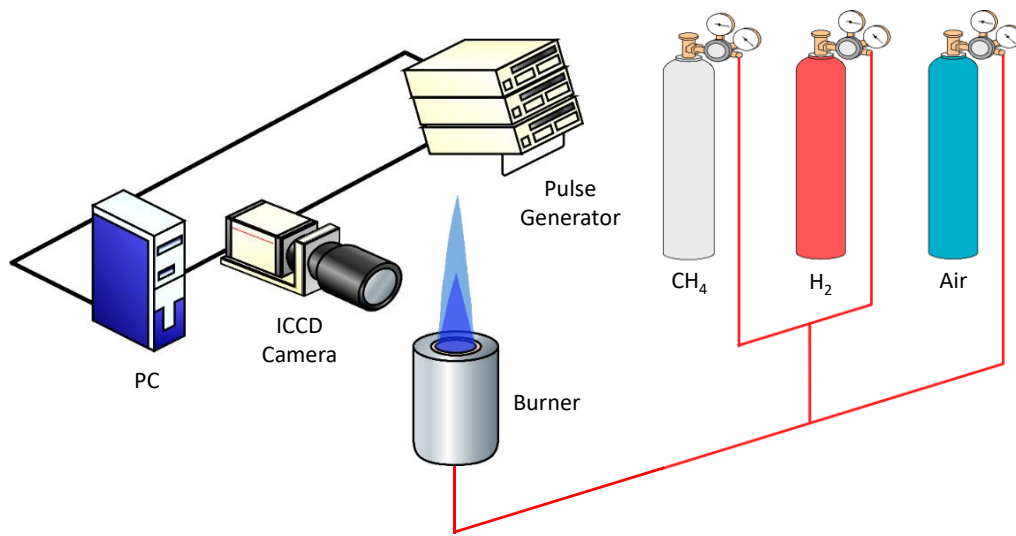


Fig.2.2 Experimental setup for OH chemiluminescence measurement

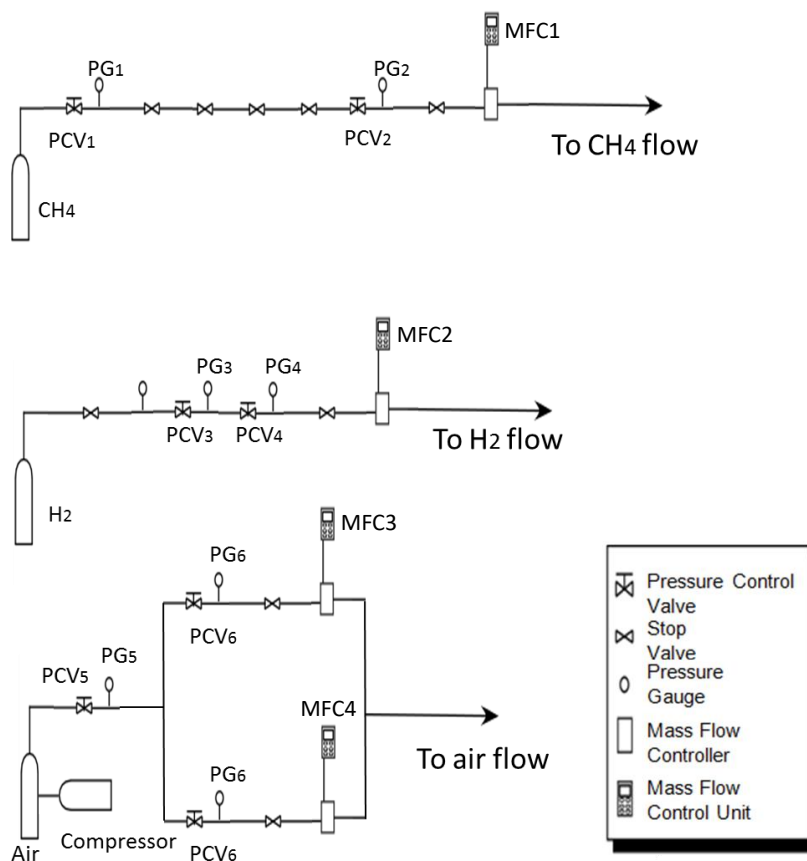


Fig.2.3 Fuel and air supply system

メタンはポンペより供給された後、圧力制御弁 (PCV₁) により 0.1MPa に減圧した後、圧力制御弁 (PCV₂) により 0.05MPa に減圧した。流量の制御には、コントロールユニット (PAC-D2) およびマスフローコントローラ (MFC1, SEC-E50) を用いた。

水素はポンペより供給された後、圧力制御弁 (PCV₃) により 0.1MPa に減圧した後、圧力制御弁 (PCV₄) により 0.05MPa に減圧した。流量の制御には、コントロールユニット (PE-D20) およびマスフローコントローラ (MFC2, SEC-E40) を用いた。

空気はコンプレッサ (PO-3.7GX6, 株式会社日立産機システム) により圧縮され、タンクに蓄えられる。圧力制御弁 (PCV₅) により 0.15MPa に減圧した後、圧力制御弁 (PCV₆) によって 0.05MPa に調整した。流量の制御には、コントロールユニット (PAC-D2) およびマスフローコントローラ (MFC3 および MFC4, SEC-E40) を用いた。

また、予備実験として、今回使用したマスフローコントローラの値と実流量との関係について検討した。流量計には湿式ガスメータ (W-NK-0.5B, 株式会社シナガワ) を使用し、各条件において3回の計測を行い、平均値を取った。流量検定の結果を Fig.2.4 から Fig.2.7 に示す。全てのマスフローコントローラにおいて、カウンタと流量の間に比例関係が見られたため、この値をもとに以下の実験を行った。

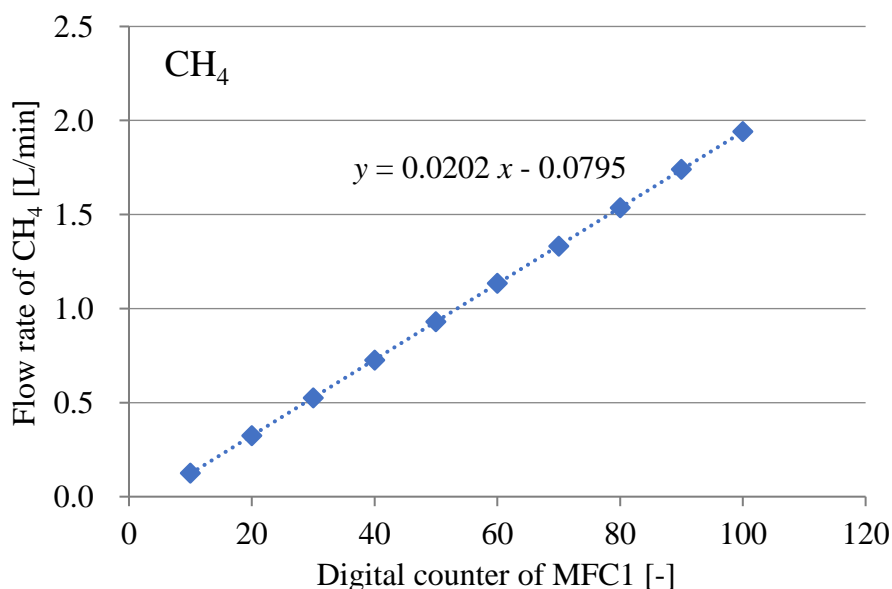


Fig.2.4 Determination of flow rate by digital counter of MFC1

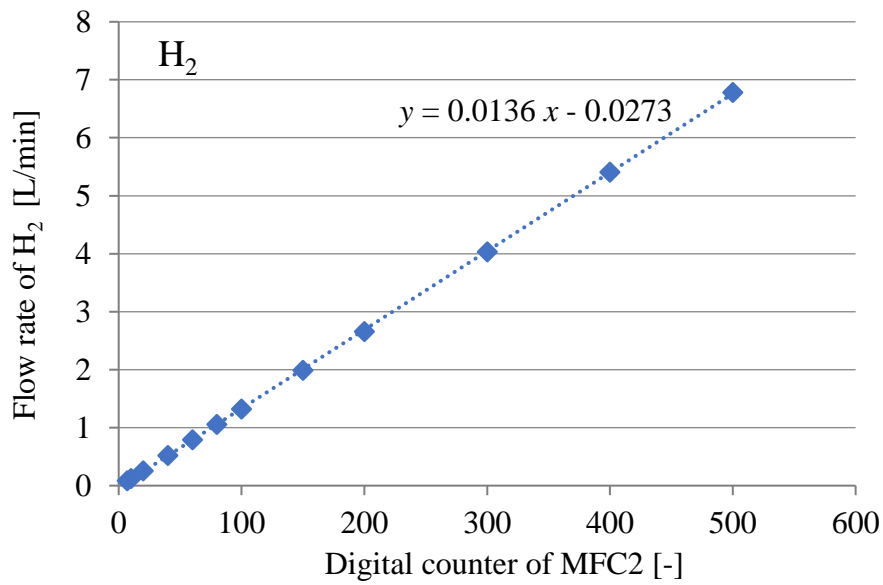


Fig.2.5 Determination of flow rate by digital counter of MFC2

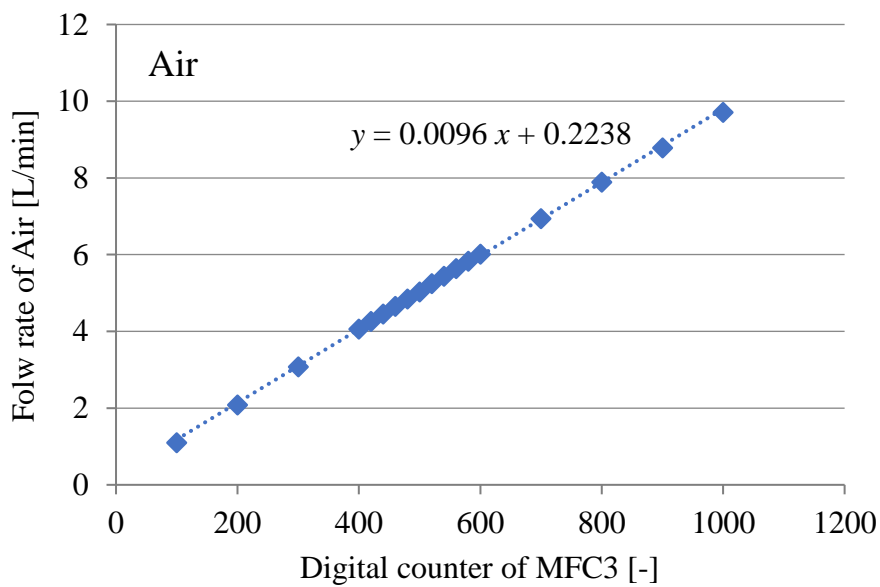


Fig.2.6 Determination of flow rate by digital counter of MFC3

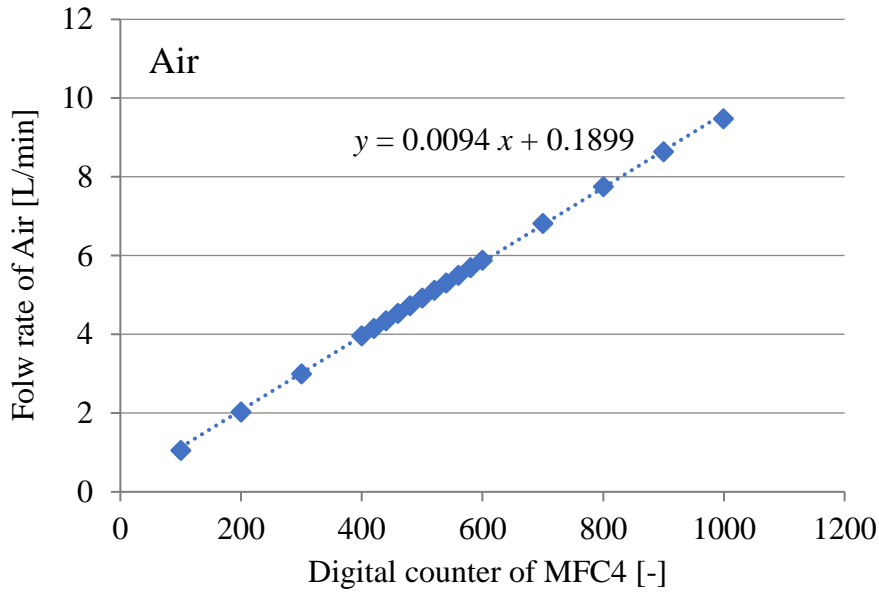


Fig.2.7 Determination of flow rate by digital counter of MFC4

本研究では、バーナ出口平均流速を 1.3m/s に固定し、空気流量・メタン流量・水素流量を調整して総当量比 ϕ_T を変化させ、各条件の OH 自発光画像の撮影、直接写真の撮影および角度法[70]による層流燃焼速度の計測を実施した。

ここで、総当量比 ϕ_T は式(2.1)により各条件において供給したメタン、水素、空気の体積流量 FR_{CH_4} , FR_{H_2} , FR_{Air} から求められる。添字 st の項については、各燃料と空気がちょうど反応し切る条件（当量比 1.0）における体積流量比の値を表している。今回はメタンと水素の 2 種類の燃料を用いているため、それぞれの燃料の当量比を ϕ_{CH_4} , ϕ_{H_2} とすると、両者の当量比の和が総当量比となる[71].

$$\phi_T = \phi_{CH_4} + \phi_{H_2} = \frac{\frac{FR_{CH_4}}{FR_{Air}}}{\left(\frac{FR_{CH_4}}{FR_{Air}}\right)_{st}} + \frac{\frac{FR_{H_2}}{FR_{Air}}}{\left(\frac{FR_{H_2}}{FR_{Air}}\right)_{st}} \quad (2.1)$$

水素を添加しないメタン火炎を対象とした場合には、 ϕ_{CH_4} を 0.9 から 1.3 まで 0.1 ずつ変化させた。一方、燃料にメタンと水素を用いた場合には、燃料中の水素の体積割合 a を式(2.2)で定義し、 a を 10% から 50% の間で 10% ずつ変化させた各条件において、総当量比 ϕ_T を 0.1

ずつ変化させた。

$$a = \frac{FR_{H2}}{FR_{H2} + FR_{CH4}} \times 100[\%] \quad (2.2)$$

2.2.3. 光学系

本研究では高速ゲートイメージンシファイア (C4274, 浜松ホトニクス株式会社) 付き CCD カメラ (C9164-03, 浜松ホトニクス株式会社) を用いて OH 自発光を計測した。自発光とは火炎中で反応直後に励起状態にある分子 (ラジカル) が基底状態に戻るときの発光であり[48], 得られた画像における自発光強度は光路に沿った積分値となる。炭化水素火炎の場合には, OH のほかに CH, C₂などの発光が強く観測される。そこで, イメージンシファイアの前面にはナローバンドパスフィルタと紫外線カメラレンズ (UV-105mmF4.5, 株式会社ニコン) を設置し, OH からの発光を選択的に透過させるとともに, 迷光の混入を防いでいる。

今回は, Fig.2.8 に示すように, これまでに報告されているメタン火炎の OH 自発光のピーク波長の値[50]を参考に, 各ピーク波長における自発光を抽出するため, 中心波長の異なる 4 種類のパスフィルタ (中心波長 265nm, 280nm, 307nm, 313nm) を用いて自発光強度の計測を行った。各パスフィルタの詳細を Table 2.1 に示す。また, 計測領域はバーナ出口付近の 30mm×30mm の範囲としており, CCD カメラの画素数は 1024pixel×1024pixel であるため, 解像度は 29.3μm/pixel である。

自発光画像の取得時には, まずイメージンシファイアおよびパーソナルコンピュータに信号を送りゲート機能を作動させる。その後, CCD カメラの垂直同期信号をもとに, CCD カメラから画像データが転送される。CCD カメラからの画像データは, GI-Capture (浜松ホトニクス株式会社) によりコンピュータに取り込んだ。今回の実験ではゲート幅を 100ms, ゲインを 32 に設定し, 各条件の火炎を 100 枚ずつ撮影した。また, レンズにキャップを付けた状態での撮影により, 暗電流画像を得た。

撮影した画像は Fortran 上で暗電流補正, メディアンフィルタ処理, 平均化された後, 縦横 1024 の強度を記録したテキストファイルとして出力される。強度の算出においては, それぞれ高さや中心からの距離を画像内の縮尺に換算し, 対応するピクセルに記録されている強度値を読み込むことにより求めた。

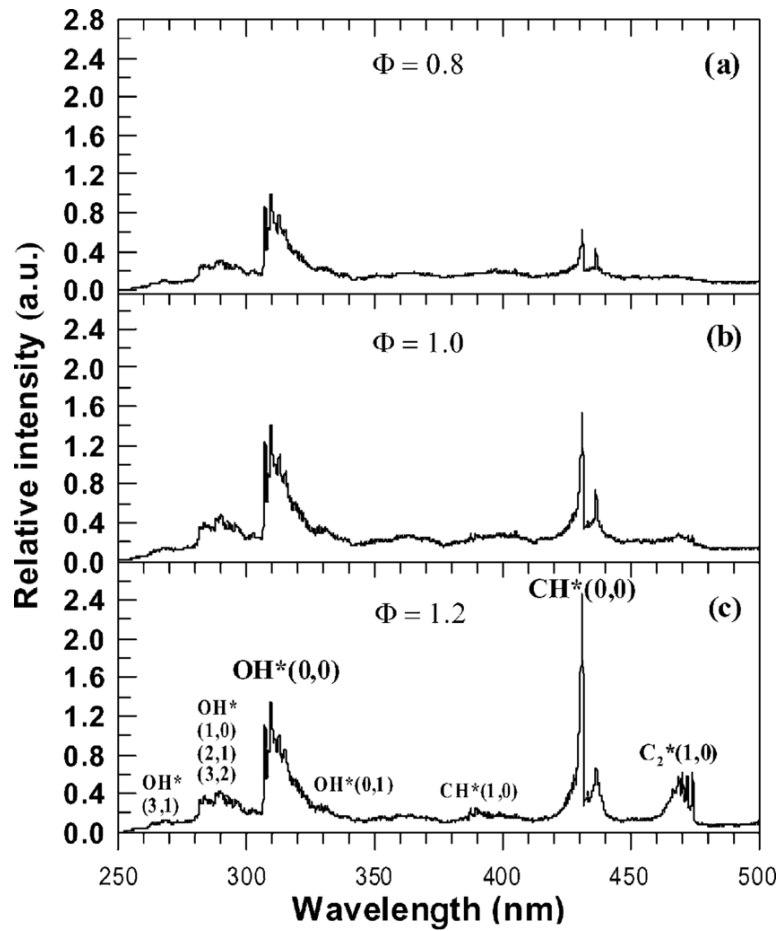


Fig.2.8 Flame emission spectra measured from laminar methane-air flames[50]

Table 2.1 Detail of OH narrow bandpass filter

Transmission wavelength	Center wavelength	Full width at half maximum	Peak transmission
265nm	265.7nm	9.72nm	17.6%
280nm	279.8nm	10.6nm	19.4%
307nm	307.0nm	10.6nm	18.0%
313nm	314.6nm	11.1nm	19.5%

2.3. 実験結果

2.3.1. 火炎概観と燃焼速度

各条件における火炎の直接写真を Fig.2.9 に示す。いずれの条件においても、カメラの露光時間は 100ms である。メタン火炎 ($a=0\%$) において当量比 ϕ_{CH_4} を変化させて取得した写真を Fig.2.9(a) に、メタン-水素火炎において総当量比 $\phi_T=1.0$ の場合に水素割合 a を変化させて取得した写真を Fig.2.9(b) に、メタン-水素火炎において総当量比 $\phi_T=1.2$ の場合に水素割合 a を変化させて取得した写真を Fig.2.9(c) に示す。Fig.2.9(b) および Fig.2.9(c) より、総当量比 ϕ_T が同じ条件の場合、水素割合 a を大きくすると火炎の高さは低くなり、火炎面における火炎の輝度は強くなった。

火炎の燃焼速度 S_L の測定については、式(2.3)に示す角度法[70]を用いた。

$$S_L = U \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.3)$$

ここで、 U は未燃予混合気の平均流速、 θ は火炎の登頂角である。直接写真から求めた燃焼速度を Fig.2.10 に示す。燃焼速度はバーナ出口からの高さ $y=10\text{mm}$ の位置において求めた。Fig.2.10(a) より、メタン火炎については、過去の研究[33,35]と同様の傾向を示し、当量比 ϕ_{CH_4} が 1.1 の場合に燃焼速度が最大となり、そこから当量比が大きくまたは小さくなるにつれ燃焼速度が低下した。メタン-水素火炎については、水素割合 a が一定の条件においては、いずれの水素割合においてもメタン火炎と同様の傾向を示した。すなわち、当量比 ϕ_T が 1.1 の場合に燃焼速度が最大となり、そこから当量比が大きくまたは小さくなるにつれ燃焼速度が低下し、火炎の輝度も低下した。

Fig.2.10(b) より、総当量比 ϕ_T が一定の条件においては、過去の文献[28-31,33,35,38-40]にもある通り、いずれの総当量比においても水素割合 a が大きくなるほど燃焼速度が増大した。また、 $a=50\%$ の条件においては、撮影時に火炎面の変動が生じており、Fig.2.9(b) に見られるように、火炎の表面に凹凸が現れた。一般に燃料に水素を用いた場合、拡散-熱的不安定性により火炎に凹凸が生じ、多角錐状火炎と呼ばれる火炎形態になることがこれまでに報告されている[72,73]。この現象は物質拡散と熱拡散の相互作用によるものであり、燃焼場のルイス数（熱拡散率と拡散係数の比）が 1 より小さいとき、火炎が不安定化する。燃料に水素を含む場合にはルイス数が小さくなり、拡散-熱的不安定性が生じるため、今回

の水素を添加したメタン-水素火炎でも Fig.2.9(b)の $a = 50\%$ の条件において見られるように、多角錐状火炎が観測された。ただし、この火炎は円錐形状ではないため、角度法により燃焼速度を求めることができなくなる。一方、火炎基部付近においてはこの変動が小さかったため、 $a = 50\%$ の条件においては $y = 5\text{mm}$ において燃焼速度を求めた。

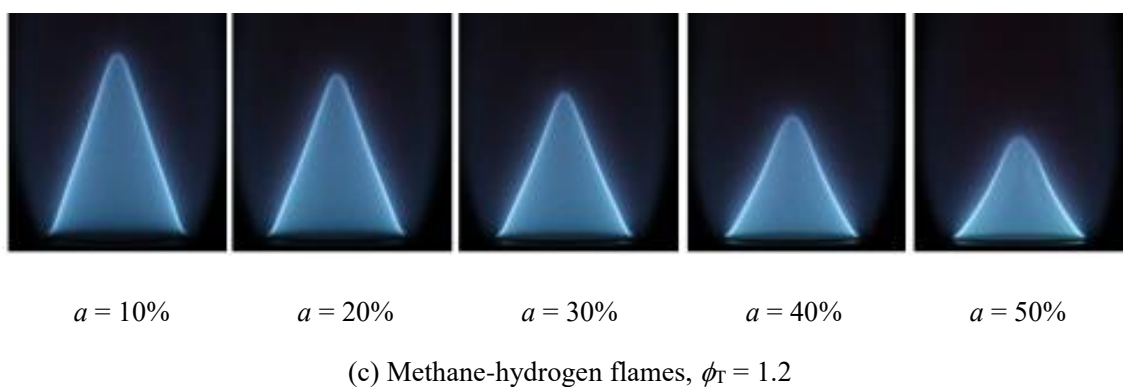
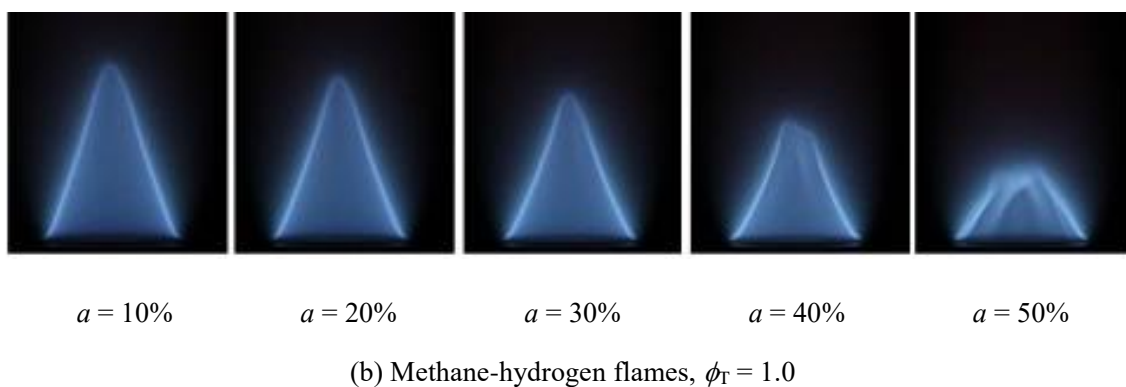
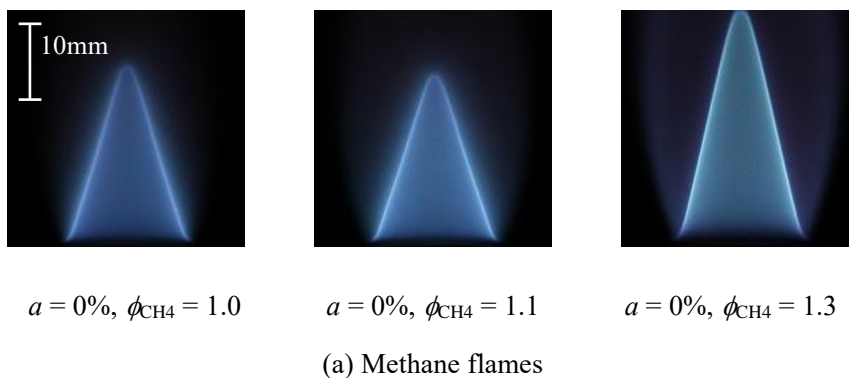
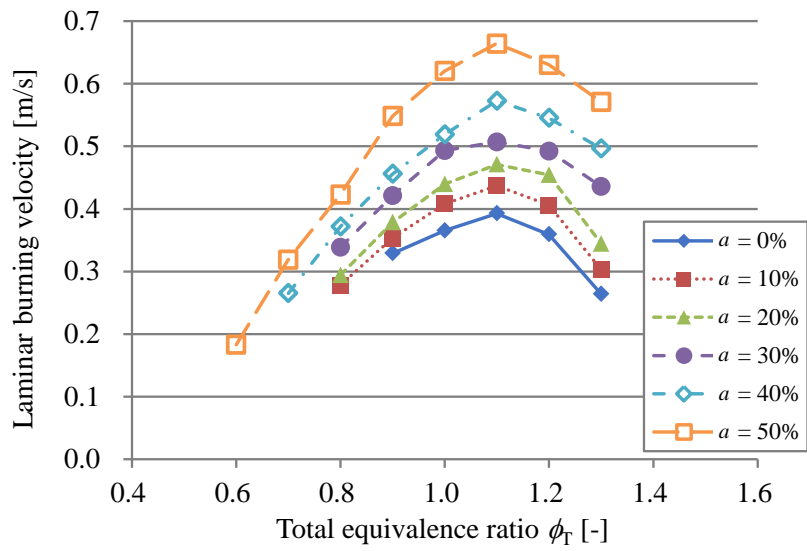
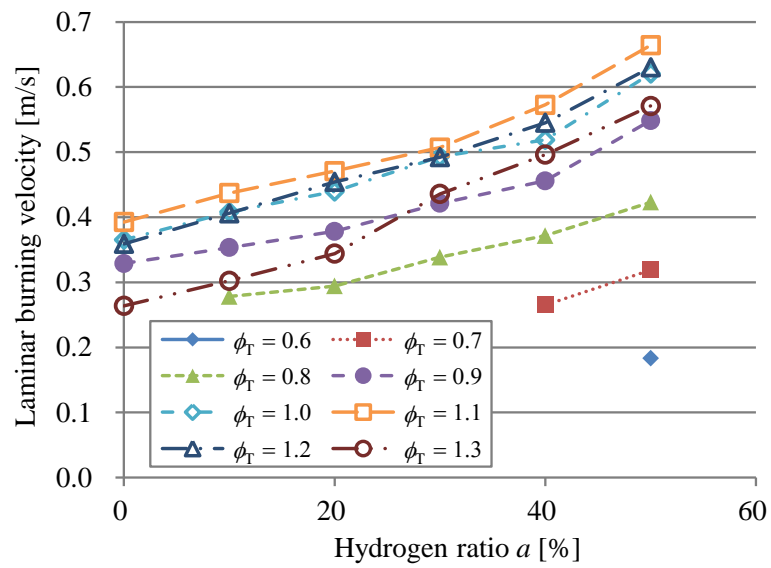


Fig.2.9 Direct photographs of the flames in Bunsen burner



(a) Organized by the hydrogen ratio



(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.10 Laminar burning velocity by changing the hydrogen ratio and the total equivalence ratio

2.3.2. OH 自発光強度

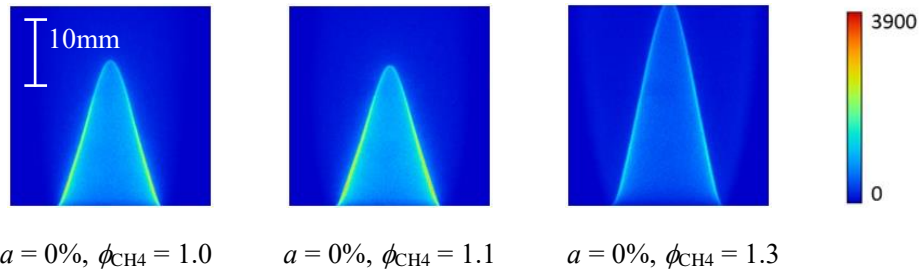
1) OH 自発光強度分布の計測結果

メタン火炎およびメタン-水素火炎の OH 自発光強度画像を Fig.2.11 に示す。Fig.2.9 と同様に、メタン火炎 ($a=0\%$) において当量比 ϕ_{CH_4} を変化させて取得した画像を Fig.2.11(a) に、メタン-水素火炎において総当量比 $\phi_{\text{T}}=1.0$ の場合に水素割合 a を変化させて取得した写真を Fig.2.11(b) に、メタン-水素火炎において総当量比 $\phi_{\text{T}}=1.2$ の場合に水素割合 a を変化させて取得した写真を Fig.2.11(c) に示す。3 章で説明する OH レーザ誘起蛍光法 (OH-PLIF) [44,45,56-66] により得られる蛍光強度とは異なり、自発光強度は光路に沿った積分値であることに注意が必要である。

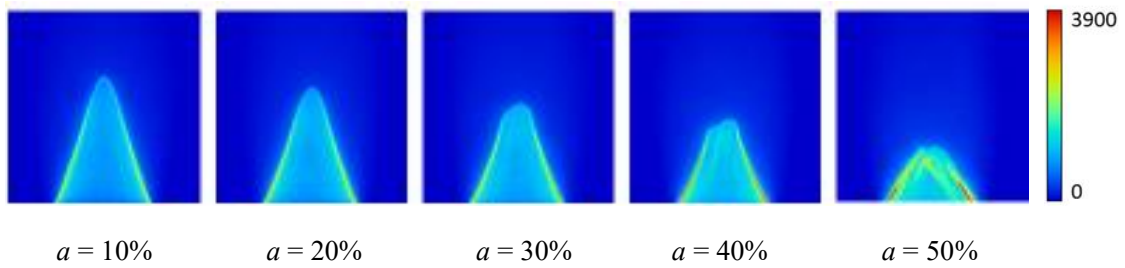
Fig.2.11 から、同一の高さにおいて自発光強度は火炎の端部 (画像において円錐の稜線にあたる部分) で最大値を取ることが確認できる。しかし実際には、火炎端部の OH 濃度が高いわけではなく、自発光の信号が光路に沿って積分されていることによるものである。今回の場合、Fig.2.12 に示すように、火炎は厚みを持った円錐形状であるため、積分距離の影響により、火炎の直径が大きいほど観測される自発光強度は大きい値となり、計測する高さによって値が変化する。Fig.2.13 に、火炎直径の異なる位置における、光路に沿った自発光強度の積算について説明した図を示す。火炎の直径が大きい場合、図の下側のように火炎の端部については積分距離が大きくなる。そこで、自発光強度画像の火炎端部と中心部 (画像において円錐の中心軸が存在する部分) の自発光強度について、いずれが測定位置の影響を受けにくいかを確認するため、バーナ出口からの高さ y への依存性について検討した。

Fig.2.14 に、水素割合 $a=0\%$ 、当量比 $\phi_{\text{CH}_4}=1.0$ のメタン火炎を中心波長 307nm のフィルタで観測した際の火炎端部と火炎中心部の自発光強度について、バーナ出口からの高さ y ごとに算出したものを示す。 $y=2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0\text{mm}$ の 6 つの高さについて、火炎端部は画像の左側と右側の自発光強度の平均値、火炎中心部は画像中心の自発光強度の値について、100 枚の自発光強度画像の平均値を求めた。火炎端部の強度変化を Fig.2.14(a) に、火炎中心部の強度変化を Fig.2.14(b) に示す。自発光強度はどの計測位置でも火炎中心部より火炎端部の方が高い。また、火炎端部の自発光強度は、バーナ出口からの高さが増加すると大きく減少することが分かる。一方、火炎中心部の自発光強度は、バーナ出口からの高さが増加すると増加するものの、その増加割合は火炎端部の減少割合と比

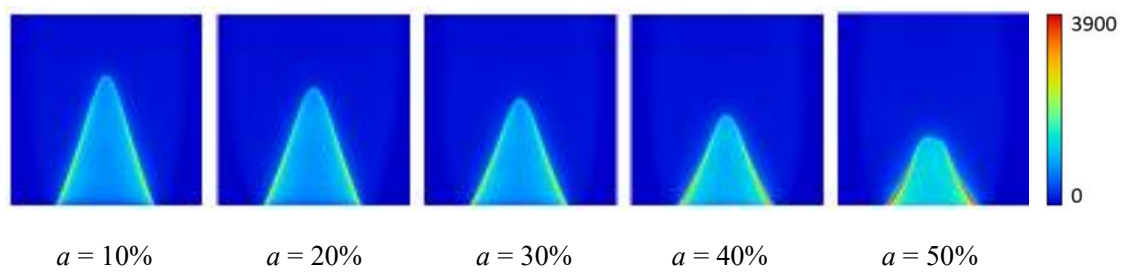
較すると小さく, $y = 10\text{mm}$ でほぼ頭打ちとなっている. $y < 10\text{mm}$ での自発光強度の低下は, バーナリムでの熱損失によるものであると考え.



(a) Methane flames



(b) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.0$



(c) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.2$

Fig.2.11 Distributions of the OH chemiluminescence intensities of the methane flames and the methane-hydrogen flames

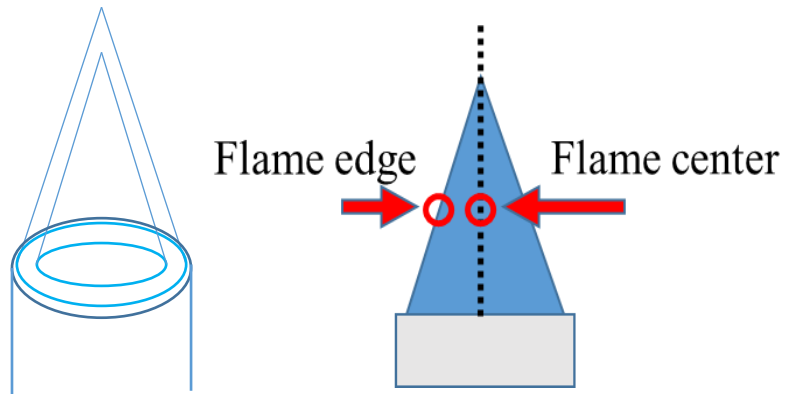


Fig.2.12 Outline of flame and explaining of flame edge and center

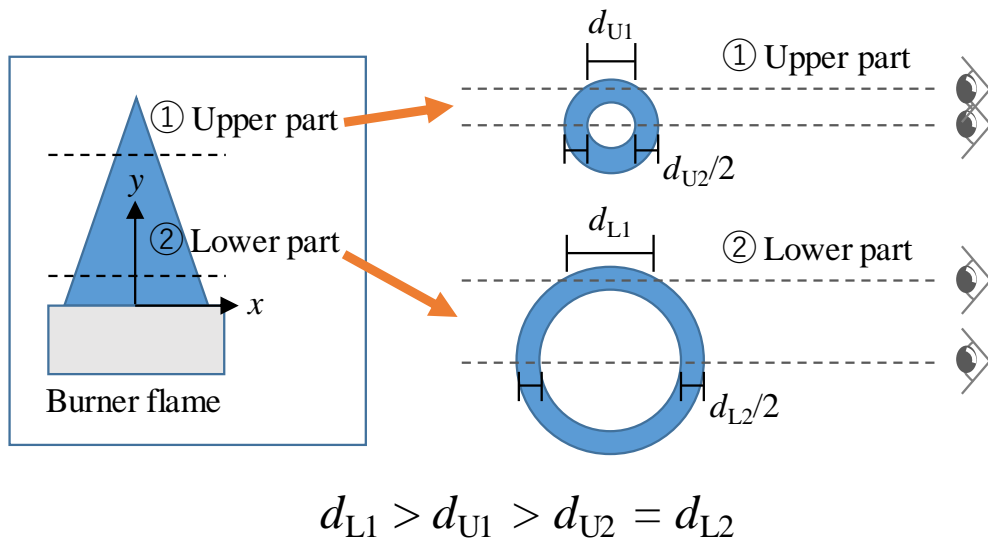
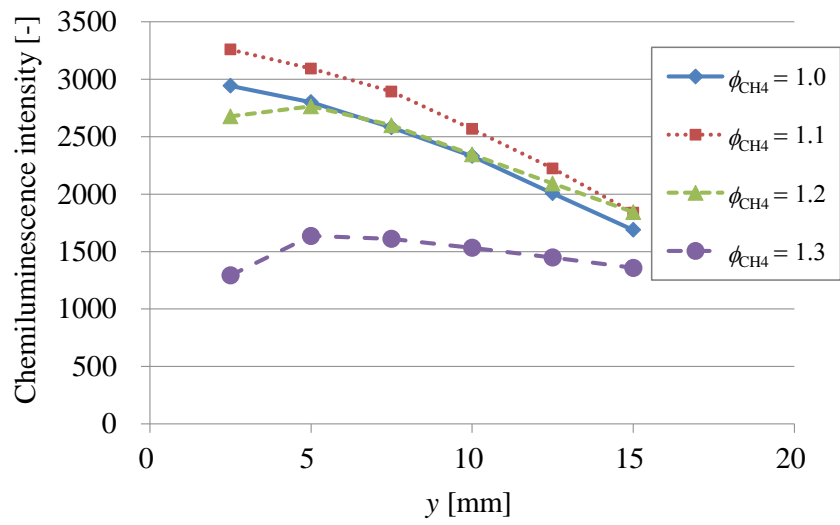
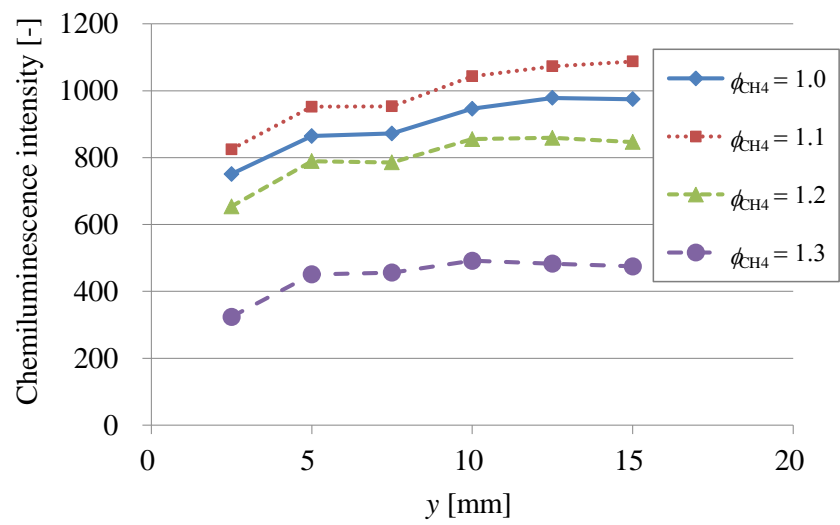


Fig.2.13 Dependence of the chemiluminescence intensity on the flame height at two locations with different flame diameter



(a) Edge of the flame



(b) Center of the flame

Fig.2.14 Chemiluminescence intensities at the edge of the flame and the center of the flame for the methane flames at each height from the burner y

2) OH 自発光強度の逆アーベル変換

光路に沿った自発光強度の積分効果についてさらに検討するため、自発光画像の逆アーベル変換[74]を行うことにより、火炎の断面の自発光強度の値を見積ることとした。アーベル変換とは、軸対称な関数に対して用いられる積分変換である。今回の火炎は軸対称であり、計測された自発光強度はアーベル変換による積分値に対応するため、軸対称性を仮定した逆アーベル変換により、元の二次元平面の画像を得ることができる。以下の式(2.4)および式(2.5)にアーベル変換と逆アーベル変換の式を示す。

・アーベル変換

$$F(y) = 2 \int_y^{\infty} f(r) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (2.4)$$

・逆アーベル変換

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{dF}{dy} \frac{1}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy \quad (2.5)$$

ここで、アーベル変換の導出について述べる。二次元平面において、アーベル変換 $F(y)$ は軸対称関数 $f(r)$ の投影である。Fig.2.15 に示すような観測者 I の視点からは、以下の式(2.6)のように見える。

$$F(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\sqrt{x^2 + y^2}) dx \quad (2.6)$$

ここで、観測者 I は原点から十分に離れているとし、視線は x 軸に平行であるものとする。半径 r および x 、 y の関係より、以下の式(2.7)および式(2.8)が得られる。

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (2.7)$$

$$dx = \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (2.8)$$

$x > 0$ の場合, $f(r)$ は x の偶関数であるので, 以下の式(2.9)のように書ける.

$$F(y) = 2 \int_0^{\infty} f(\sqrt{x^2 + y^2}) dx = 2 \int_y^{\infty} f(r) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (2.9)$$

これにより, 軸対称関数 $f(r)$ のアーベル変換が記述できる. また, アーベル変換は三次元への拡張が可能である. 軸対称関数 $f(\rho, z)$ は以下の式(2.10)のような関係を持つ.

$$\rho^2 = x^2 + y^2 \quad (2.10)$$

yz 平面に $f(\rho, z)$ を投影するとき, 以下の式(2.11)のようになる.

$$F(y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\rho, z) dx = 2 \int_y^{\infty} f(\rho, z) \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - y^2}} \quad (2.11)$$

これは軸対称関数 $f(\rho, z)$ のアーベル変換である.

次に, 逆アーベル変換の検証について述べる. $f(r)$ が連続微分可能であり, $f(r)$, $f'(r)$ が $1/r$ よりも速く 0 に収束するとき, $F(y)$ に部分積分を適用すると, 以下の式(2.12)および式(2.13)のようになる.

$$F(y) = -2 \int_y^{\infty} f'(r) \sqrt{r^2 - y^2} dr \quad (2.12)$$

$$F'(y) = 2y \int_y^{\infty} \frac{f'(r)}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (2.13)$$

これを逆アーベル変換の式に代入すると, 以下の式(2.14)のようになる ($s^2 = y^2 + z^2$).

$$-\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{F'(y)}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy = \int_r^{\infty} \int_y^{\infty} \frac{-2y}{\pi \sqrt{(y^2 - r^2)(s^2 - y^2)}} f'(s) ds dy \quad (2.14)$$

フビニの定理により積分の順序を変更すると、以下の式(2.15)のようになり、逆アーベル変換が検証される。

$$\int_r^\infty \int_y^s \frac{-2y}{\pi\sqrt{(y^2-r^2)(s^2-y^2)}} dy f'(s) ds = \int_r^\infty (-1) f'(s) ds = f(r) \quad (2.15)$$

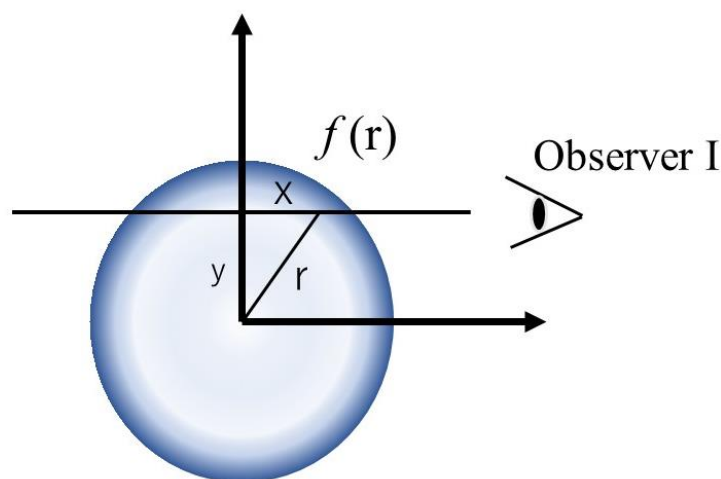


Fig.2.15 Circularly symmetric function $f(r)$ and observer I

本研究では、中心波長が 307nm の OH フィルタを用いて撮影した各条件の OH 自発光画像に対して逆アーベル変換を行った。これにより、奥行き方向の積分の影響を排除した自発光強度について検討することができる。水素割合 $a = 0\%$ のメタン火炎の逆アーベル変換画像を Fig.2.16(a)に示す。図から分かるように、逆アーベル変換によって、OH 自発光は薄い火炎面近傍でのみ高い値を示すことが分かった。

また、水素割合 a を変化させたときの逆アーベル変換画像を Fig.2.16(b)および Fig.2.16(c)に示す。メタン火炎の場合と同様に、メタン-水素火炎においても、逆アーベル変換によって積分距離の影響を除くことができることが分かった。ただし、水素割合が大きい条件においては多角錐状火炎が発生しているため、逆アーベル変換後の画像においても左右非対称の分布となった。

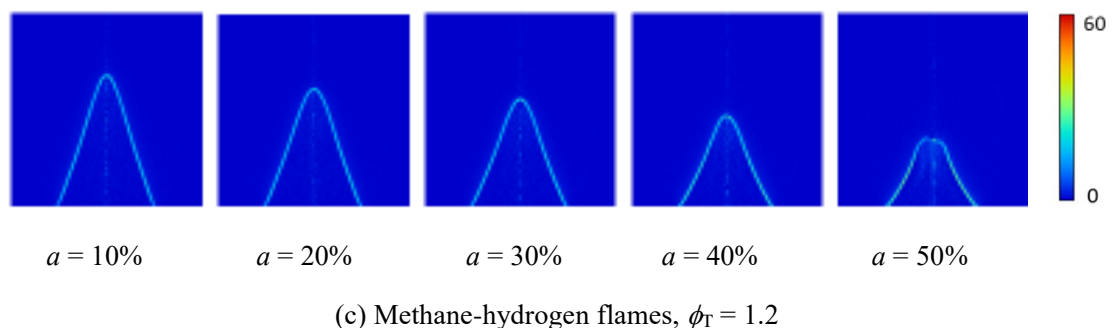
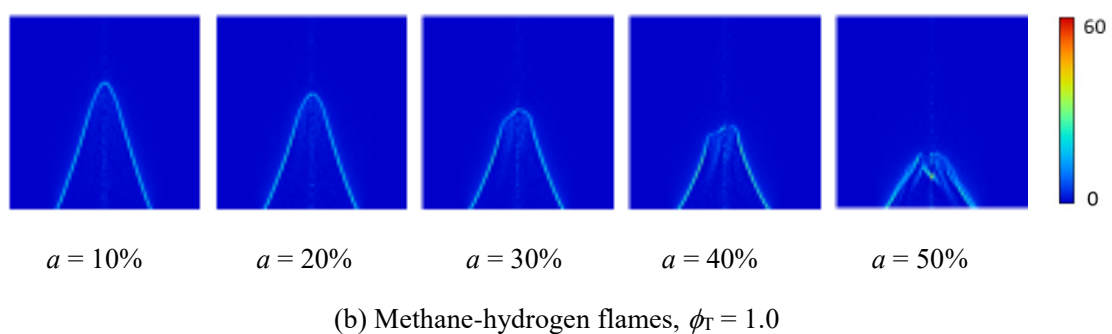
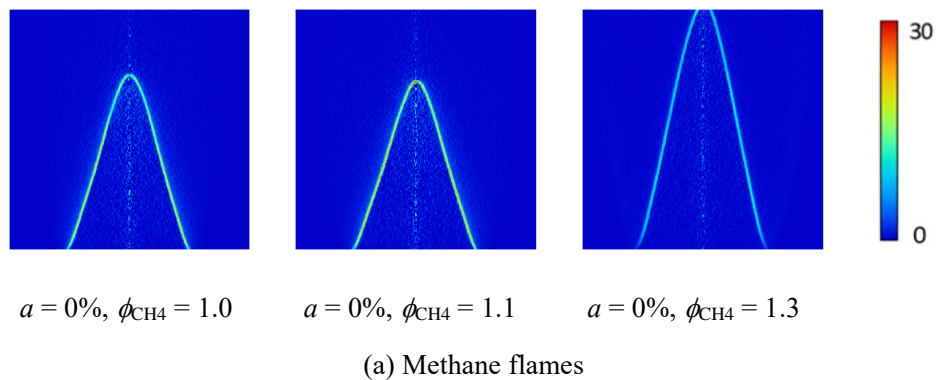


Fig.2.16 Images of the OH chemiluminescence intensity by inverse Abel transform

次に、逆アーベル変換によって得られた画像において、左右の OH 自発光強度の平均値から、バーナ出口からの高さ y への依存性について検討した。水素割合 $a = 0\%$ 、当量比 $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$ の自発光画像 10 枚について逆アーベル変換を行い、バーナ出口からの高さ y ごとに強度を算出した結果を Fig.2.17 に示す。バーナ出口からの高さが増え、逆アーベル変換後の OH 自発光強度はほぼ一定であり、Fig.2.14(b)と似た傾向を示した。したがって、

火炎の特性を議論するにあたっては、OH 自発光強度の画像の中心部の値を用いることが良いことが分かった。

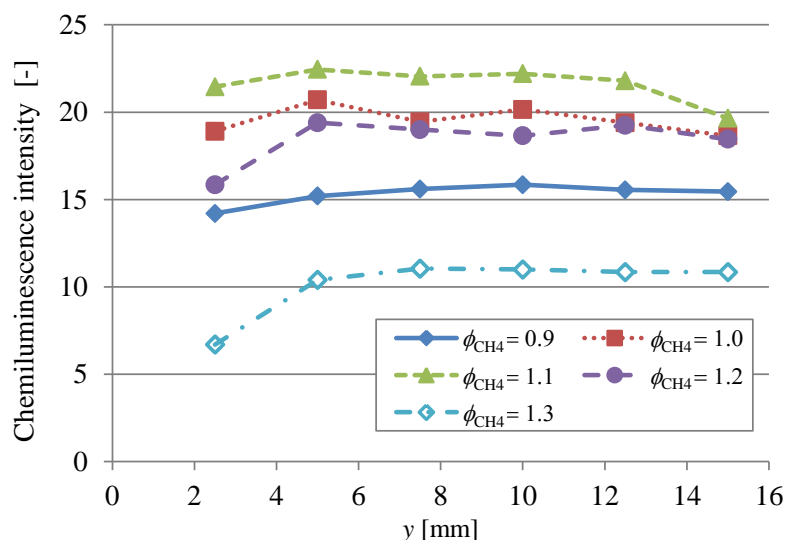
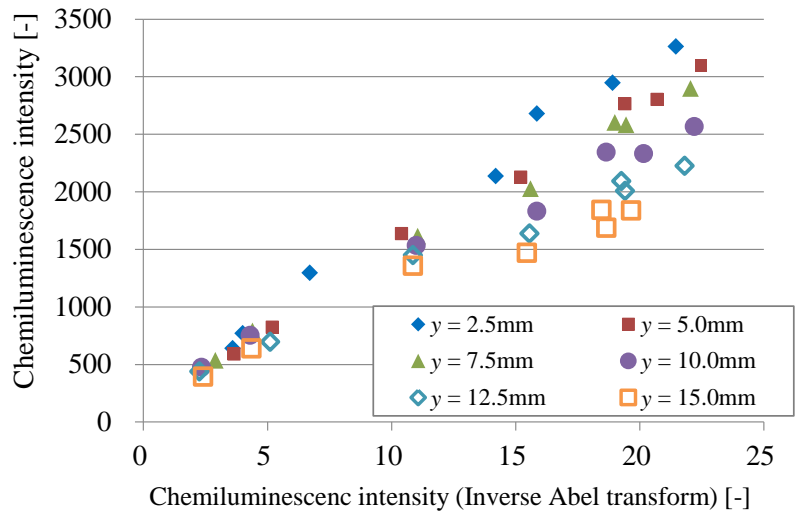


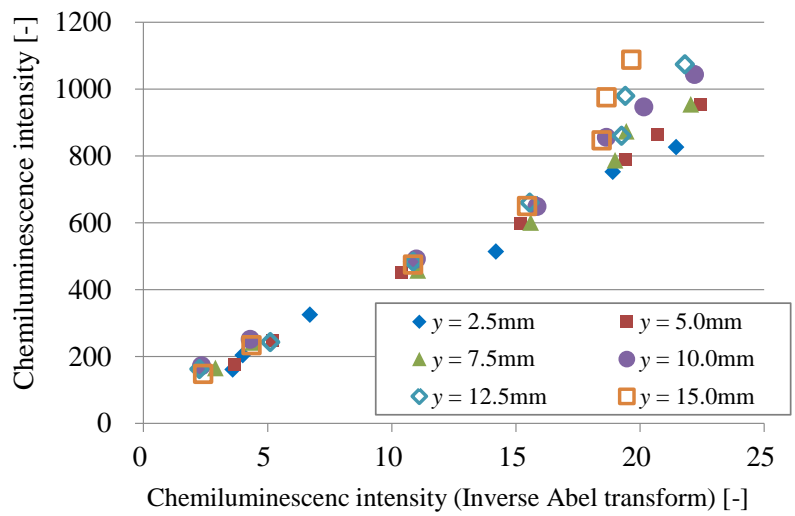
Fig.2.17 Dependence of the signal by inverse Abel transform on the height from the burner outlet

上記の妥当性を確認するため、逆アーベル変換によって得られた OH 自発光強度と、上記で述べた火炎端部と火炎中心部の自発光強度の関係性を確認した結果を Fig.2.18 に示す。これによると、火炎端部より火炎中心部の自発光強度の値の方が計測位置の依存性が小さいことが分かる。

そこで、本研究では火炎中心部の OH 自発光強度の値を用いて総当量比および水素割合を変化させた場合の検討を行うこととした。OH 自発光強度の値は、バーナリムや火炎の先端付近において大きく変化することから、 $a = 50\%$ の条件を除いて、火炎高さのほぼ半分である $y = 10\text{mm}$ の位置における自発光強度をもとに今後の検討を行う。 $a = 50\%$ の火炎においては、多角錐状火炎が形成されることや火炎長が短くなることから、 $y = 10\text{mm}$ の OH 自発光強度を得ることが難しいため、 $y = 2.5\text{mm}$ における自発光強度を用いた。



(a) Edge of the flame



(b) Center of the flame

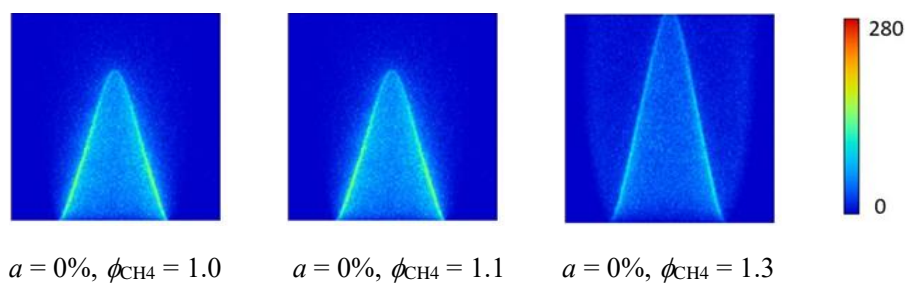
Fig.2.18 Comparison of chemiluminescence intensity obtained by the inverse Abel transform with those at the edge or at the center of the flame

3) フィルタの選定

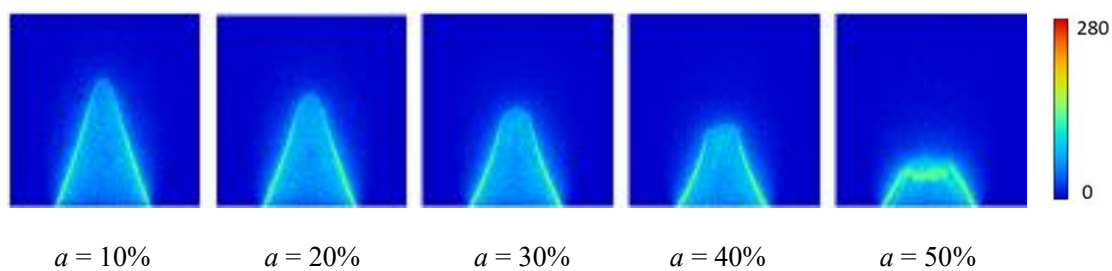
火炎中の OH ラジカルは、複数の波長において強い自発光を示す。これを利用して、複数のピークの自発光強度の比から火炎の当量比を推定することや、メタン火炎について、OH ラジカルと CH ラジカルの自発光強度から、予混合気の当量比を推定することなども検討されている[46,51].

今回は異なる中心波長を持つ 4 種類の OH フィルタ (265, 280, 307, 313nm) を用いて火炎の自発光強度を計測し、自発光強度の波長による違いについて検討した。水素割合 a および総当量比 ϕ_T を変化させた場合のフィルタごとの自発光強度画像を Fig.2.19 から Fig.2.22 に示す。フィルタごとに自発光強度の最大値は異なるものの、OH 自発光強度に基づく火炎の形状は、いずれのフィルタを使用した場合でも同じであった。また、いずれのフィルタを用いた場合にも、水素割合を増加させると火炎は短くなり、自発光強度の最大値は増加することが確認できた。

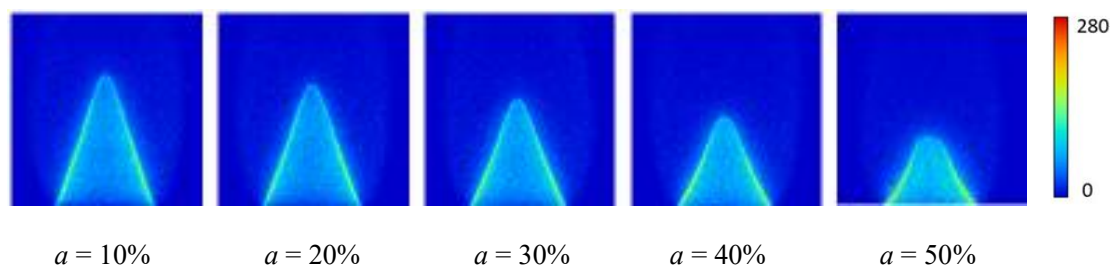
Fig.2.23 は、水素割合 $a = 0\%$ のメタン火炎において当量比 ϕ_{CH_4} を変化させた場合の各フィルタにおける自発光強度 (火炎中心部, $y = 10\text{mm}$) の変化を示している。いずれのフィルタにおいても、メタン火炎の当量比が $\phi_{CH_4} = 1.1$ のときに自発光強度のピークが観測された。しかし、自発光強度の値はフィルタによって異なり、中心波長 307nm のフィルタにおいて最も大きい値となった。これは各フィルタの透過率の違いによるものであり、この影響を除くため、307nm のフィルタによって得られた自発光強度で割ることで各フィルタによる強度を正規化した。その結果を Fig.2.24 に示す。今回選定したフィルタを用いた場合、いずれのフィルタにおいても自発光強度の当量比への依存性は大きく変化しないと言える。そこで、最も大きい自発光強度が得られる 307nm のフィルタで観測した自発光強度を用いて、水素添加の影響を検討した。



(a) Methane flames

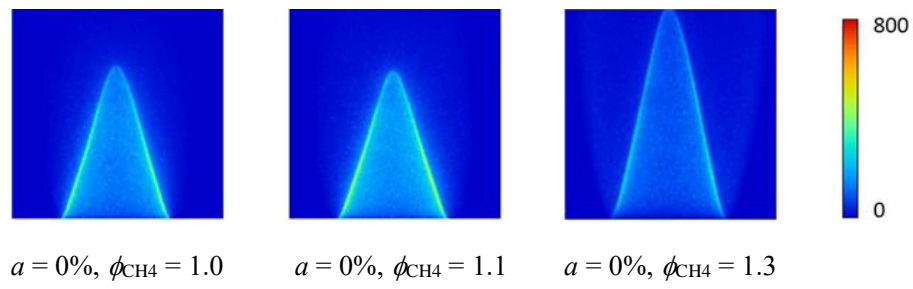


(b) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.0$

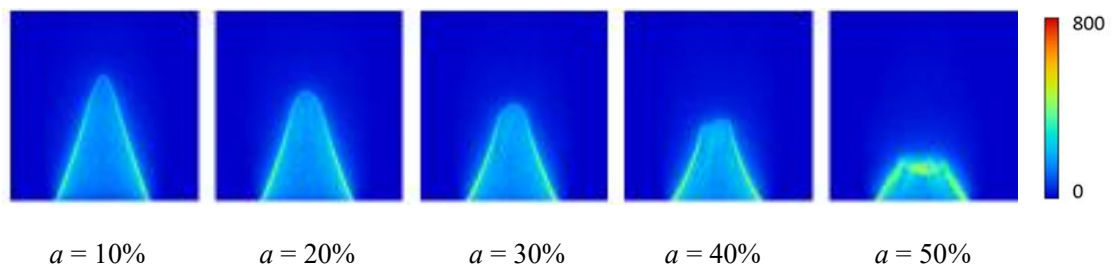


(c) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.2$

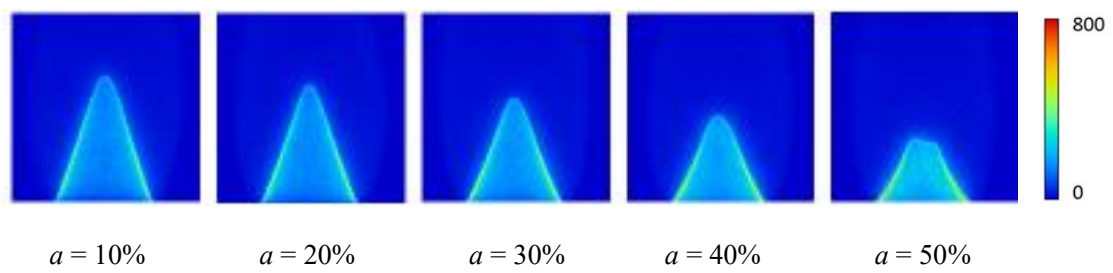
Fig.2.19 Images of the OH chemiluminescence intensity by using 265nm filter



(a) Methane flames

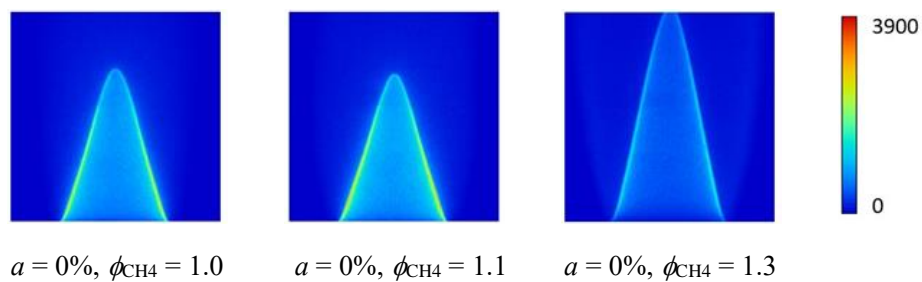


(b) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.0$

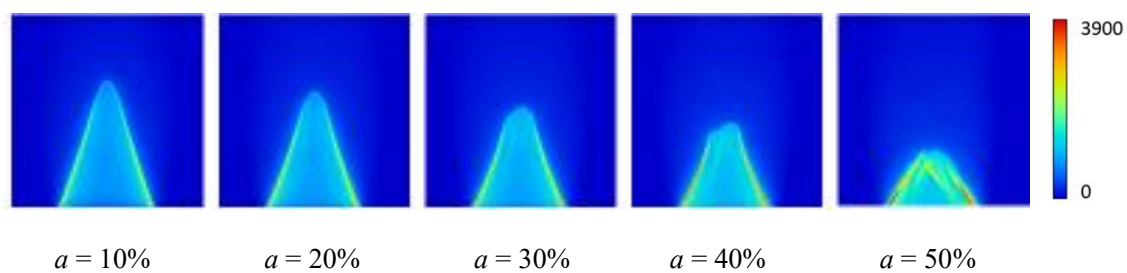


(c) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.2$

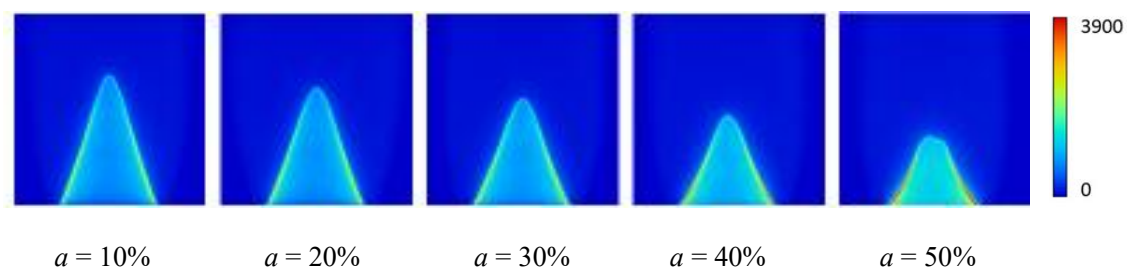
Fig.2.20 Images of the OH chemiluminescence intensity by using 280nm filter



(a) Methane flames

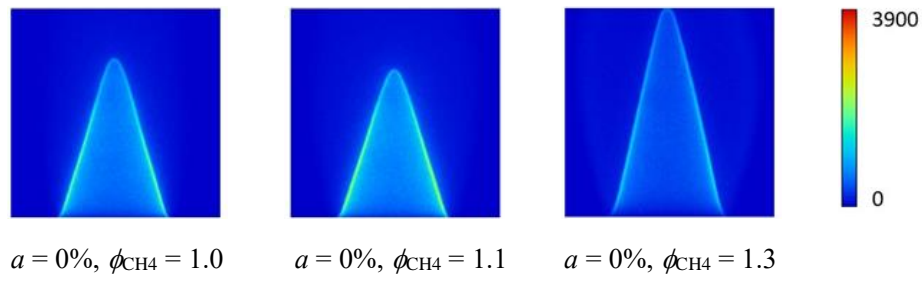


(b) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.0$

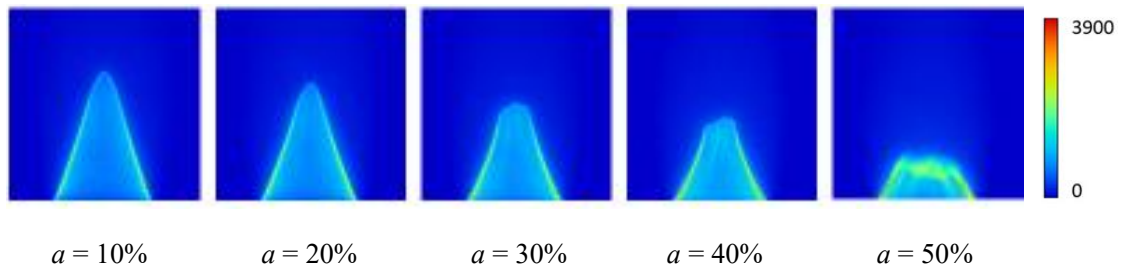


(c) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.2$

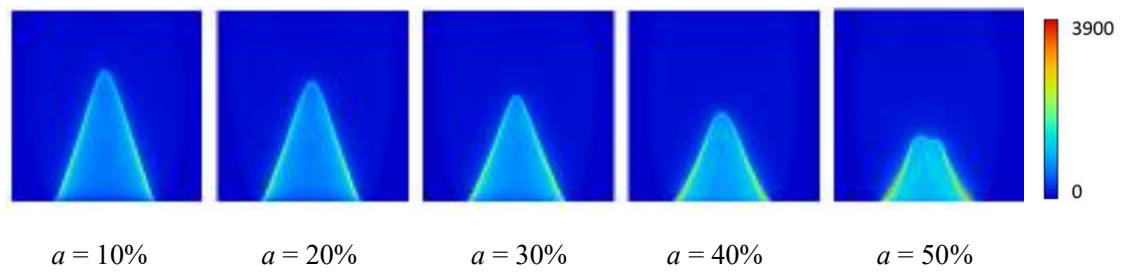
Fig.2.21 Images of the OH chemiluminescence intensity by using 307nm filter



(a) Methane flames



(b) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.0$



(c) Methane-hydrogen flames, $\phi_T = 1.2$

Fig.2.22 Images of the OH chemiluminescence intensity by using 313nm filter

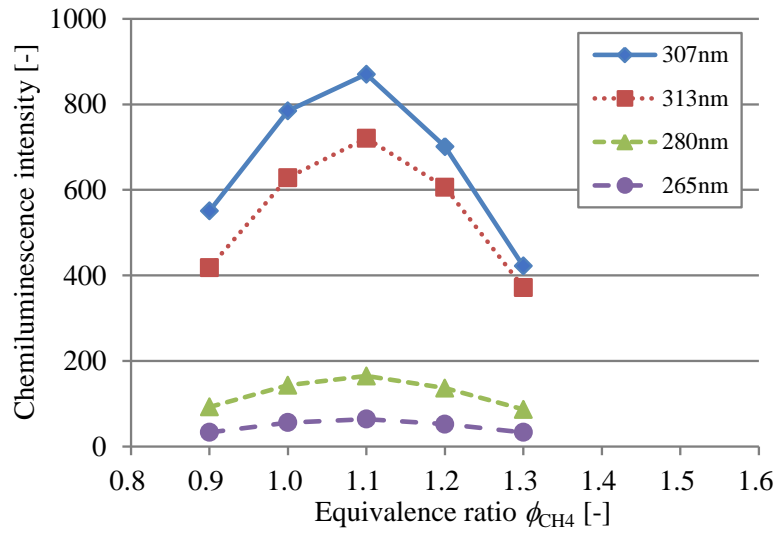


Fig.2.23 Changes in chemiluminescence intensity for each filter when the equivalence ratio is changed

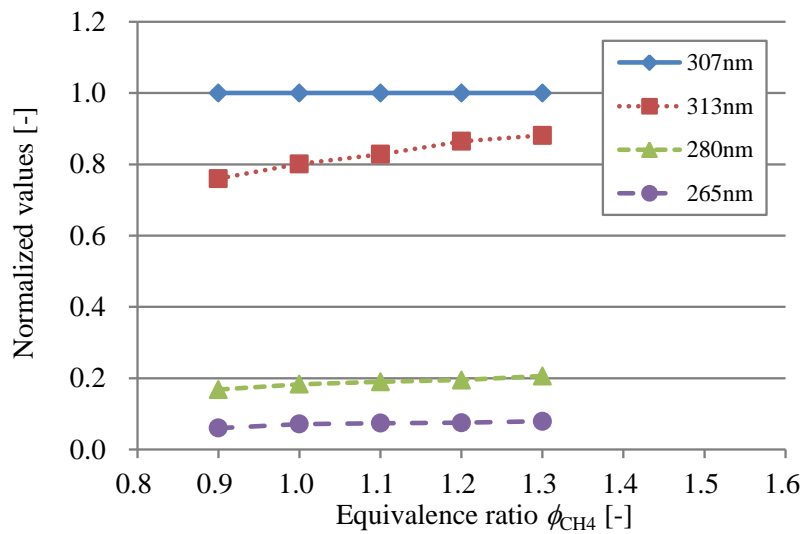
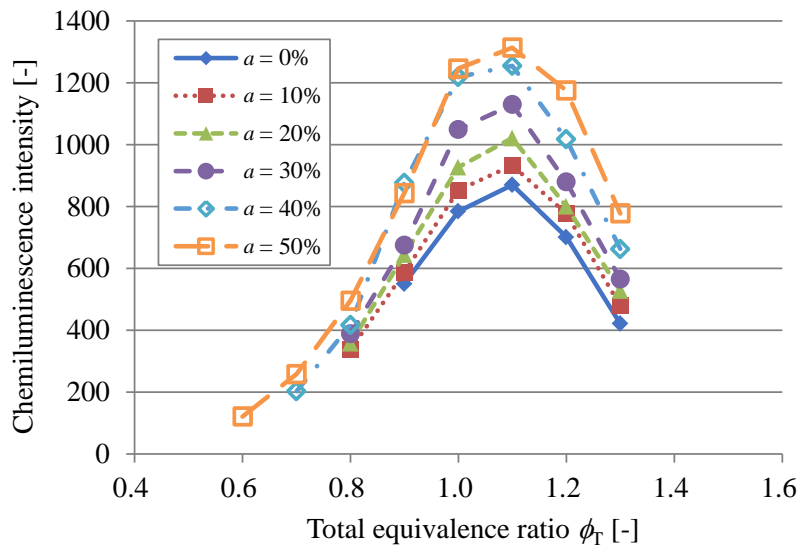


Fig.2.24 Normalized signals obtained by the chemiluminescence intensity detected by the filter of 307nm

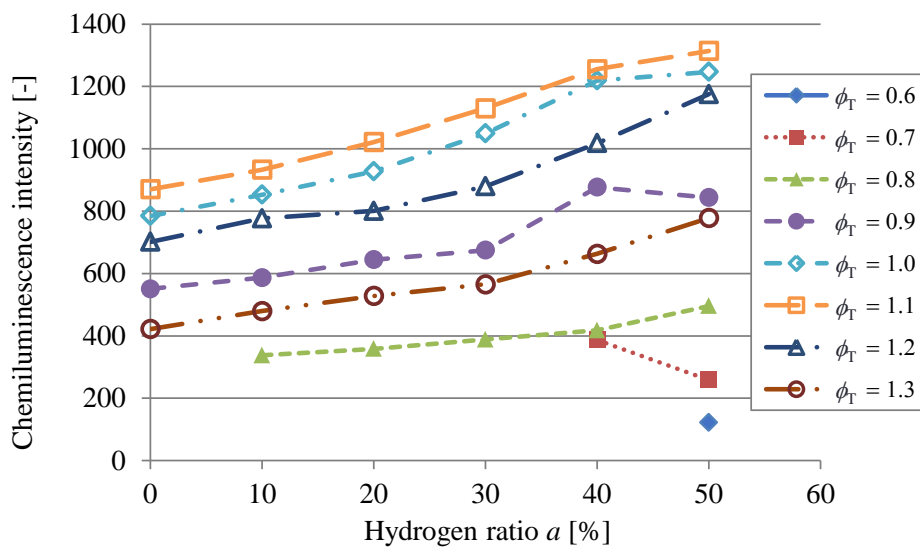
4) OH 自発光強度と燃焼速度の関係

総当量比 ϕ_T および水素割合 a を変化させた場合の $y=10\text{mm}$ における火炎中心部の OH 自発光強度を Fig.2.25 に示す。Fig.2.25(a)は総当量比を横軸として水素割合ごとに整理したものであり、Fig.2.25(b)は水素割合を横軸として総当量比ごとに整理したものである。Fig.2.25(b)より、総当量比が同じ条件では、水素割合が増加するにつれて OH 自発光強度が増加することが分かる。なお、水素添加の効果については、次項で詳しく考察した。

また、過去の研究[44,45]において、炭化水素系の燃料について燃焼領域における OH 濃度の最大値と燃焼速度に相関があることが知られている。そこで、OH 自発光強度と燃焼速度を比較したものを Fig.2.26 に示す。Fig.2.26(a)は水素割合ごとに整理したものであり、Fig.2.26(b)は総当量比ごとに整理したものである。水素を燃料に添加した場合でも、OH 自発光強度と燃焼速度の間には一定の線形性が認められるものの、Fig.2.26(a)より、水素を燃料に添加した場合、同じ総当量比であっても水素割合が異なる場合には、OH 自発光強度と燃焼速度との関係性は若干変化することが分かった。

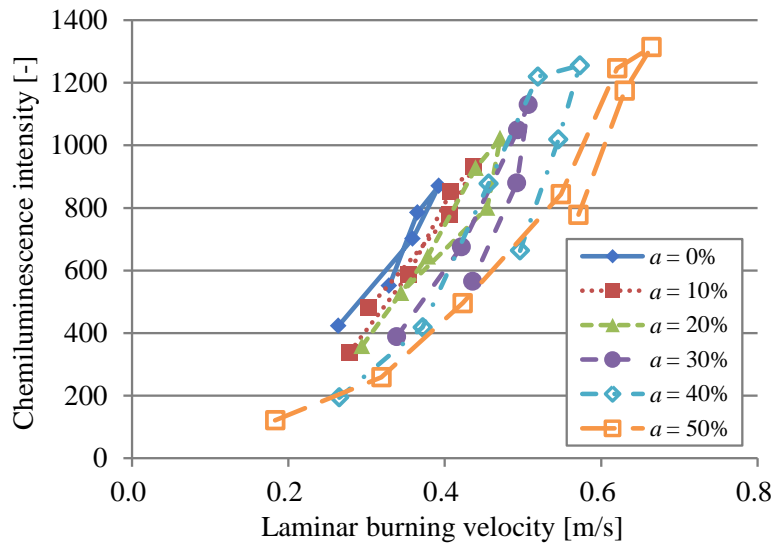


(a) Organized by the hydrogen ratio

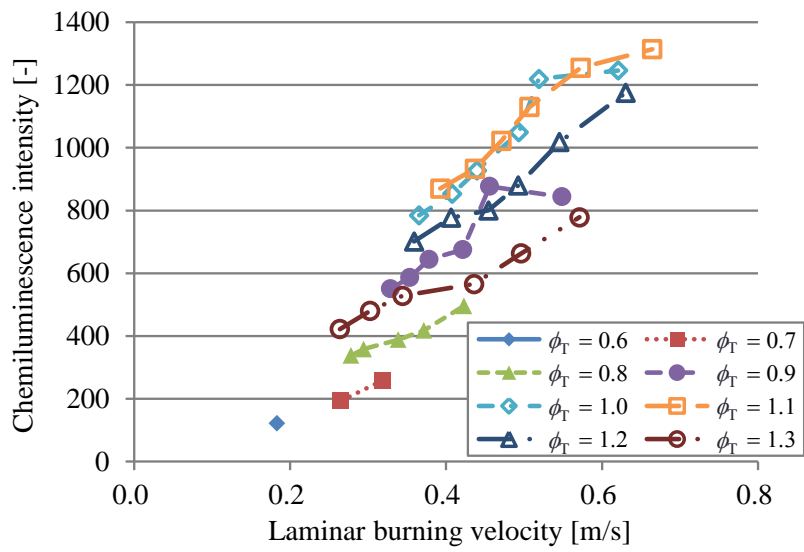


(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.25 OH chemiluminescence intensity at the center of the flame at $y = 10\text{mm}$



(a) Organized by the hydrogen ratio



(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.26 Relationships between laminar burning velocity and chemiluminescence intensity

2.4. 考察

ここでは、平面一次元火炎の数値シミュレーションを行い、実験で得られた自発光強度の結果と比較することにより、水素添加が火炎中の OH 濃度に及ぼす影響を考察した。計算には ANSYS Fluent を使用し、化学反応機構および輸送係数には GRI-Mech 3.0 (53 化学種, 325 素反応式) [75]を用いた。GRI-Mech 3.0 で用いられる化学種および素反応式を Table 2.2 に示す。ここで、Table 2.2(b)において、 A は反応速度定数における頻度因子、 β は温度の次数、 E_0 は活性化エネルギーである。

Table 2.2 GRI-Mech 3.0

(a) Chemical species

H ₂	H	O	O ₂	OH	H ₂ O	HO ₂	H ₂ O ₂
C	CH	CH ₂	CH ₂ (S)	CH ₃	CH ₄	CO	CO ₂
HCO	CH ₂ O	CH ₂ OH	CH ₃ O	CH ₃ OH	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	HCCO	CH ₂ CO	HCCOH	N	NH
NH ₂	NH ₃	NNH	NO	NO ₂	N ₂ O	HNO	CN
HCN	H ₂ CN	HCNN	HCNO	HOCN	HNCO	NCO	N ₂
AR	C ₃ H ₇	C ₃ H ₈	CH ₂ CHO	CH ₃ CHO			

(b) Elementary reactions

	Reaction	A	β	E_0
1	2O+M \rightleftharpoons O ₂ +M	1.200E+17	-1.000	0
2	O+H+M \rightleftharpoons OH+M	5.000E+17	-1.000	0
3	O+H ₂ \rightleftharpoons H+OH	3.870E+04	2.700	6260
4	O+HO ₂ \rightleftharpoons OH+O ₂	2.000E+13	0.000	0
5	O+H ₂ O ₂ \rightleftharpoons OH+HO ₂	9.630E+06	2.000	4000
6	O+CH \rightleftharpoons H+CO	5.700E+13	0.000	0
7	O+CH ₂ \rightleftharpoons H+HCO	8.000E+13	0.000	0
8	O+CH ₂ (S) \rightleftharpoons H ₂ +CO	1.500E+13	0.000	0
9	O+CH ₂ (S) \rightleftharpoons H+HCO	1.500E+13	0.000	0
10	O+CH ₃ \rightleftharpoons H+CH ₂ O	5.060E+13	0.000	0
11	O+CH ₄ \rightleftharpoons OH+CH ₃	1.020E+09	1.500	8600
12	O+CO(+M) \rightleftharpoons CO ₂ (+M)	1.800E+10	0.000	2385
13	O+HCO \rightleftharpoons OH+CO	3.000E+13	0.000	0
14	O+HCO \rightleftharpoons H+CO ₂	3.000E+13	0.000	0
15	O+CH ₂ O \rightleftharpoons OH+HCO	3.900E+13	0.000	3540
16	O+CH ₂ OH \rightleftharpoons OH+CH ₂ O	1.000E+13	0.000	0
17	O+CH ₃ O \rightleftharpoons OH+CH ₂ O	1.000E+13	0.000	0
18	O+CH ₃ OH \rightleftharpoons OH+CH ₂ OH	3.880E+05	2.500	3100
19	O+CH ₃ OH \rightleftharpoons OH+CH ₃ O	1.300E+05	2.500	5000
20	O+C ₂ H \rightleftharpoons CH+CO	5.000E+13	0.000	0
21	O+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons H+HCCO	1.350E+07	2.000	1900

22	$O+C_2H_2 \rightleftharpoons OH+C_2H$	4.600E+19	-1.410	28950
23	$O+C_2H_2 \rightleftharpoons CO+CH_2$	6.940E+06	2.000	1900
24	$O+C_2H_3 \rightleftharpoons H+CH_2CO$	3.000E+13	0.000	0
25	$O+C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3+HCO$	1.250E+07	1.830	220
26	$O+C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3+CH_2O$	2.240E+13	0.000	0
27	$O+C_2H_6 \rightleftharpoons OH+C_2H_5$	8.980E+07	1.920	5690
28	$O+HCCO \rightleftharpoons H+2CO$	1.000E+14	0.000	0
29	$O+CH_2CO \rightleftharpoons OH+HCCO$	1.000E+13	0.000	8000
30	$O+CH_2CO \rightleftharpoons CH_2+CO_2$	1.750E+12	0.000	1350
31	$O_2+CO \rightleftharpoons O+CO_2$	2.500E+12	0.000	47800
32	$O_2+CH_2O \rightleftharpoons HO_2+HCO$	1.000E+14	0.000	40000
33	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$	2.800E+18	-0.860	0
34	$H+2O_2 \rightleftharpoons HO_2+O_2$	2.080E+19	-1.240	0
35	$H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$	1.126E+19	-0.760	0
36	$H+O_2+N_2 \rightleftharpoons HO_2+N_2$	2.600E+19	-1.240	0
37	$H+O_2+AR \rightleftharpoons HO_2+AR$	7.000E+17	-0.800	0
38	$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	2.650E+16	-0.671	17041
39	$2H+M \rightleftharpoons H_2+M$	1.000E+18	-1.000	0
40	$2H+H_2 \rightleftharpoons 2H_2$	9.000E+16	-0.600	0
41	$2H+H_2O \rightleftharpoons H_2+H_2O$	6.000E+19	-1.250	0
42	$2H+CO_2 \rightleftharpoons H_2+CO_2$	5.500E+20	-2.000	0
43	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$	2.200E+22	-2.000	0
44	$H+HO_2 \rightleftharpoons O+H_2O$	3.970E+12	0.000	671
45	$H+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2$	4.480E+13	0.000	1068
46	$H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	8.400E+13	0.000	635
47	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2+H_2$	1.210E+07	2.000	5200
48	$H+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+H_2O$	1.000E+13	0.000	3600
49	$H+CH \rightleftharpoons C+H_2$	1.650E+14	0.000	0
50	$H+CH_2(+M) \rightleftharpoons CH_3(+M)$	6.000E+14	0.000	0
51	$H+CH_2(S) \rightleftharpoons CH+H_2$	3.000E+13	0.000	0
52	$H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$	1.390E+16	-0.534	536
53	$H+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2$	6.600E+08	1.620	10840
54	$H+HCO(+M) \rightleftharpoons CH_2O(+M)$	1.090E+12	0.480	-260
55	$H+HCO \rightleftharpoons H_2+CO$	7.340E+13	0.000	0
56	$H+CH_2O(+M) \rightleftharpoons CH_2OH(+M)$	5.400E+11	0.454	3600
57	$H+CH_2O(+M) \rightleftharpoons CH_3O(+M)$	5.400E+11	0.454	2600
58	$H+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2$	5.740E+07	1.900	2742
59	$H+CH_2OH(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	1.055E+12	0.500	86
60	$H+CH_2OH \rightleftharpoons H_2+CH_2O$	2.000E+13	0.000	0
61	$H+CH_2OH \rightleftharpoons OH+CH_3$	1.650E+11	0.650	-284
62	$H+CH_2OH \rightleftharpoons CH_2(S)+H_2O$	3.280E+13	-0.090	610
63	$H+CH_3O(+M) \rightleftharpoons CH_3OH(+M)$	2.430E+12	0.515	50
64	$H+CH_3O \rightleftharpoons H+CH_2OH$	4.150E+07	1.630	1924
65	$H+CH_3O \rightleftharpoons H_2+CH_2O$	2.000E+13	0.000	0
66	$H+CH_3O \rightleftharpoons OH+CH_3$	1.500E+12	0.500	-110
67	$H+CH_3O \rightleftharpoons CH_2(S)+H_2O$	2.620E+14	-0.230	1070
68	$H+CH_3OH \rightleftharpoons CH_2OH+H_2$	1.700E+07	2.100	4870
69	$H+CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O+H_2$	4.200E+06	2.100	4870
70	$H+C_2H(+M) \rightleftharpoons C_2H_2(+M)$	1.000E+17	-1.000	0
71	$H+C_2H_2(+M) \rightleftharpoons C_2H_3(+M)$	5.600E+12	0.000	2400
72	$H+C_2H_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_4(+M)$	6.080E+12	0.270	280
73	$H+C_2H_3 \rightleftharpoons H_2+C_2H_2$	3.000E+13	0.000	0

74	$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	5.400E+11	0.454	1820
75	$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	1.325E+06	2.530	12240
76	$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	5.210E+17	-0.990	1580
77	$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	2.000E+12	0.000	0
78	$\text{H}+\text{C}_2\text{H}_6\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	1.150E+08	1.900	7530
79	$\text{H}+\text{HCCO}\rightleftharpoons\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}$	1.000E+14	0.000	0
80	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}\rightleftharpoons\text{HCCO}+\text{H}_2$	5.000E+13	0.000	8000
81	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{CO}$	1.130E+13	0.000	3428
82	$\text{H}+\text{HCCOH}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.000E+13	0.000	0
83	$\text{H}_2+\text{CO}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	4.300E+07	1.500	79600
84	$\text{OH}+\text{H}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	2.160E+08	1.510	3430
85	$2\text{OH}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	7.400E+13	-0.370	0
86	$2\text{OH}\rightleftharpoons\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	3.570E+04	2.400	-2110
87	$\text{OH}+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	1.450E+13	0.000	-500
88	$\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O}$	2.000E+12	0.000	427
89	$\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O}$	1.700E+18	0.000	29410
90	$\text{OH}+\text{C}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}$	5.000E+13	0.000	0
91	$\text{OH}+\text{CH}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCO}$	3.000E+13	0.000	0
92	$\text{OH}+\text{CH}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	2.000E+13	0.000	0
93	$\text{OH}+\text{CH}_2\rightleftharpoons\text{CH}+\text{H}_2\text{O}$	1.130E+07	2.000	3000
94	$\text{OH}+\text{CH}_2(\text{S})\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	3.000E+13	0.000	0
95	$\text{OH}+\text{CH}_3(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	2.790E+18	-1.430	1330
96	$\text{OH}+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.600E+07	1.600	5420
97	$\text{OH}+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}$	6.440E+17	-1.340	1417
98	$\text{OH}+\text{CH}_4\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.000E+08	1.600	3120
99	$\text{OH}+\text{CO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}_2$	4.760E+07	1.228	70
100	$\text{OH}+\text{HCO}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	5.000E+13	0.000	0
101	$\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.430E+09	1.180	-447
102	$\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	5.000E+12	0.000	0
103	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	5.000E+12	0.000	0
104	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{OH}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	1.440E+06	2.000	-840
105	$\text{OH}+\text{CH}_3\text{OH}\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	6.300E+06	2.000	1500
106	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCCO}$	2.000E+13	0.000	0
107	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	2.180E-04	4.500	-1000
108	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCCOH}$	5.040E+05	2.300	13500
109	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	3.370E+07	2.000	14000
110	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{CO}$	4.830E-04	4.000	-2000
111	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2$	5.000E+12	0.000	0
112	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	3.600E+06	2.000	2500
113	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$	3.540E+06	2.120	870
114	$\text{OH}+\text{CH}_2\text{CO}\rightleftharpoons\text{HCCO}+\text{H}_2\text{O}$	7.500E+12	0.000	2000
115	$2\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	1.300E+11	0.000	-1630
116	$2\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	4.200E+14	0.000	12000
117	$\text{HO}_2+\text{CH}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	2.000E+13	0.000	0
118	$\text{HO}_2+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{O}_2+\text{CH}_4$	1.000E+12	0.000	0
119	$\text{HO}_2+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}$	3.780E+13	0.000	0
120	$\text{HO}_2+\text{CO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CO}_2$	1.500E+14	0.000	23600
121	$\text{HO}_2+\text{CH}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	5.600E+06	2.000	12000
122	$\text{C}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CO}$	5.800E+13	0.000	576
123	$\text{C}+\text{CH}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{C}_2\text{H}$	5.000E+13	0.000	0
124	$\text{C}+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{H}+\text{C}_2\text{H}_2$	5.000E+13	0.000	0
125	$\text{CH}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{HCO}$	6.710E+13	0.000	0

126	$\text{CH}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2$	1.080E+14	0.000	3110
127	$\text{CH}+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	5.710E+12	0.000	-755
128	$\text{CH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_2$	4.000E+13	0.000	0
129	$\text{CH}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_3$	3.000E+13	0.000	0
130	$\text{CH}+\text{CH}_4\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$	6.000E+13	0.000	0
131	$\text{CH}+\text{CO}(+\text{M})\leftrightarrow\text{HCCO}(+\text{M})$	5.000E+13	0.000	0
132	$\text{CH}+\text{CO}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CO}$	1.900E+14	0.000	15792
133	$\text{CH}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	9.460E+13	0.000	-515
134	$\text{CH}+\text{HCCO}\leftrightarrow\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_2$	5.000E+13	0.000	0
135	$\text{CH}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{OH}+\text{H}+\text{CO}$	5.000E+12	0.000	1500
136	$\text{CH}_2+\text{H}_2\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_3$	5.000E+05	2.000	7230
137	$2\text{CH}_2\leftrightarrow\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	1.600E+15	0.000	11944
138	$\text{CH}_2+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$	4.000E+13	0.000	0
139	$\text{CH}_2+\text{CH}_4\leftrightarrow 2\text{CH}_3$	2.460E+06	2.000	8270
140	$\text{CH}_2+\text{CO}(+\text{M})\leftrightarrow\text{CH}_2\text{CO}(+\text{M})$	8.100E+11	0.500	4510
141	$\text{CH}_2+\text{HCCO}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$	3.000E+13	0.000	0
142	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{N}_2\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{N}_2$	1.500E+13	0.000	600
143	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{AR}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{AR}$	9.000E+12	0.000	600
144	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2\leftrightarrow\text{H}+\text{OH}+\text{CO}$	2.800E+13	0.000	0
145	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2\leftrightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.200E+13	0.000	0
146	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{H}$	7.000E+13	0.000	0
147	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}(+\text{M})\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	4.820E+17	-1.160	1145
148	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	3.000E+13	0.000	0
149	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$	1.200E+13	0.000	-570
150	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CH}_4\leftrightarrow 2\text{CH}_3$	1.600E+13	0.000	-570
151	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$	9.000E+12	0.000	0
152	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}_2$	7.000E+12	0.000	0
153	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2\leftrightarrow\text{CO}+\text{CH}_2\text{O}$	1.400E+13	0.000	0
154	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{C}_2\text{H}_6\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_5$	4.000E+13	0.000	-550
155	$\text{CH}_3+\text{O}_2\leftrightarrow\text{O}+\text{CH}_3\text{O}$	3.560E+13	0.000	30480
156	$\text{CH}_3+\text{O}_2\leftrightarrow\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	2.310E+12	0.000	20315
157	$\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}_2\leftrightarrow\text{HO}_2+\text{CH}_4$	2.450E+04	2.470	5180
158	$2\text{CH}_3(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	6.770E+16	-1.180	654
159	$2\text{CH}_3\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5$	6.840E+12	0.100	10600
160	$\text{CH}_3+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{CO}$	2.648E+13	0.000	0
161	$\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CH}_4$	3.320E+03	2.810	5860
162	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_4$	3.000E+07	1.500	9940
163	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_4$	1.000E+07	1.500	9940
164	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_4\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_4$	2.270E+05	2.000	9200
165	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_6\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_4$	6.140E+06	1.740	10450
166	$\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{H}+\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.500E+18	-1.000	17000
167	$\text{HCO}+\text{M}\leftrightarrow\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	1.870E+17	-1.000	17000
168	$\text{HCO}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HO}_2+\text{CO}$	1.345E+13	0.000	400
169	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HO}_2+\text{CH}_2\text{O}$	1.800E+13	0.000	900
170	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HO}_2+\text{CH}_2\text{O}$	4.280E-13	7.600	-3530
171	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CO}$	1.000E+13	0.000	-755
172	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{H}+\text{C}_2\text{H}_2$	5.680E+10	0.900	1993
173	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CH}_2\text{O}$	4.580E+16	-1.390	1015
174	$\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})\leftrightarrow\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$	8.000E+12	0.440	86770
175	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	8.400E+11	0.000	3875
176	$\text{HCCO}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{OH}+2\text{CO}$	3.200E+12	0.000	854
177	$2\text{HCCO}\leftrightarrow 2\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_2$	1.000E+13	0.000	0

178	$N+NO \rightleftharpoons N_2+O$	2.700E+13	0.000	355
179	$N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$	9.000E+09	1.000	6500
180	$N+OH \rightleftharpoons NO+H$	3.360E+13	0.000	385
181	$N_2O+O \rightleftharpoons N_2+O_2$	1.400E+12	0.000	10810
182	$N_2O+O \rightleftharpoons 2NO$	2.900E+13	0.000	23150
183	$N_2O+H \rightleftharpoons N_2+OH$	3.870E+14	0.000	18880
184	$N_2O+OH \rightleftharpoons N_2+HO_2$	2.000E+12	0.000	21060
185	$N_2O(+M) \rightleftharpoons N_2+O(+M)$	7.910E+10	0.000	56020
186	$HO_2+NO \rightleftharpoons NO_2+OH$	2.110E+12	0.000	-480
187	$NO+O+M \rightleftharpoons NO_2+M$	1.060E+20	-1.410	0
188	$NO_2+O \rightleftharpoons NO+O_2$	3.900E+12	0.000	-240
189	$NO_2+H \rightleftharpoons NO+OH$	1.320E+14	0.000	360
190	$NH+O \rightleftharpoons NO+H$	4.000E+13	0.000	0
191	$NH+H \rightleftharpoons N+H_2$	3.200E+13	0.000	330
192	$NH+OH \rightleftharpoons HNO+H$	2.000E+13	0.000	0
193	$NH+OH \rightleftharpoons N+H_2O$	2.000E+09	1.200	0
194	$NH+O_2 \rightleftharpoons HNO+O$	4.610E+05	2.000	6500
195	$NH+O_2 \rightleftharpoons NO+OH$	1.280E+06	1.500	100
196	$NH+N \rightleftharpoons N_2+H$	1.500E+13	0.000	0
197	$NH+H_2O \rightleftharpoons HNO+H_2$	2.000E+13	0.000	13850
198	$NH+NO \rightleftharpoons N_2+OH$	2.160E+13	-0.230	0
199	$NH+NO \rightleftharpoons N_2O+H$	3.650E+14	-0.450	0
200	$NH_2+O \rightleftharpoons OH+NH$	3.000E+12	0.000	0
201	$NH_2+O \rightleftharpoons H+HNO$	3.900E+13	0.000	0
202	$NH_2+H \rightleftharpoons NH+H_2$	4.000E+13	0.000	3650
203	$NH_2+OH \rightleftharpoons NH+H_2O$	9.000E+07	1.500	-460
204	$NNH \rightleftharpoons N_2+H$	3.300E+08	0.000	0
205	$NNH+M \rightleftharpoons N_2+H+M$	1.300E+14	-0.110	4980
206	$NNH+O_2 \rightleftharpoons HO_2+N_2$	5.000E+12	0.000	0
207	$NNH+O \rightleftharpoons OH+N_2$	2.500E+13	0.000	0
208	$NNH+O \rightleftharpoons NH+NO$	7.000E+13	0.000	0
209	$NNH+H \rightleftharpoons H_2+N_2$	5.000E+13	0.000	0
210	$NNH+OH \rightleftharpoons H_2O+N_2$	2.000E+13	0.000	0
211	$NNH+CH_3 \rightleftharpoons CH_4+N_2$	2.500E+13	0.000	0
212	$H+NO+M \rightleftharpoons HNO+M$	4.480E+19	-1.320	740
213	$HNO+O \rightleftharpoons NO+OH$	2.500E+13	0.000	0
214	$HNO+H \rightleftharpoons H_2+NO$	9.000E+11	0.720	660
215	$HNO+OH \rightleftharpoons NO+H_2O$	1.300E+07	1.900	-950
216	$HNO+O_2 \rightleftharpoons HO_2+NO$	1.000E+13	0.000	13000
217	$CN+O \rightleftharpoons CO+N$	7.700E+13	0.000	0
218	$CN+OH \rightleftharpoons NCO+H$	4.000E+13	0.000	0
219	$CN+H_2O \rightleftharpoons HCN+OH$	8.000E+12	0.000	7460
220	$CN+O_2 \rightleftharpoons NCO+O$	6.140E+12	0.000	-440
221	$CN+H_2 \rightleftharpoons HCN+H$	2.950E+05	2.450	2240
222	$NCO+O \rightleftharpoons NO+CO$	2.350E+13	0.000	0
223	$NCO+H \rightleftharpoons NH+CO$	5.400E+13	0.000	0
224	$NCO+OH \rightleftharpoons NO+H+CO$	2.500E+12	0.000	0
225	$NCO+N \rightleftharpoons N_2+CO$	2.000E+13	0.000	0
226	$NCO+O_2 \rightleftharpoons NO+CO_2$	2.000E+12	0.000	20000
227	$NCO+M \rightleftharpoons N+CO+M$	3.100E+14	0.000	54050
228	$NCO+NO \rightleftharpoons N_2O+CO$	1.900E+17	-1.520	740
229	$NCO+NO \rightleftharpoons N_2+CO_2$	3.800E+18	-2.000	800

230	$\text{HCN}+\text{M}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CN}+\text{M}$	1.040E+29	-3.300	126600
231	$\text{HCN}+\text{O}\rightleftharpoons\text{NCO}+\text{H}$	2.030E+04	2.640	4980
232	$\text{HCN}+\text{O}\rightleftharpoons\text{NH}+\text{CO}$	5.070E+03	2.640	4980
233	$\text{HCN}+\text{O}\rightleftharpoons\text{CN}+\text{OH}$	3.910E+09	1.580	26600
234	$\text{HCN}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{HOCN}+\text{H}$	1.100E+06	2.030	13370
235	$\text{HCN}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{HNCO}+\text{H}$	4.400E+03	2.260	6400
236	$\text{HCN}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{CO}$	1.600E+02	2.560	9000
237	$\text{H}+\text{HCN}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CN}(+\text{M})$	3.300E+13	0.000	0
238	$\text{H}_2\text{CN}+\text{N}\rightleftharpoons\text{N}_2+\text{CH}_2$	6.000E+13	0.000	400
239	$\text{C}+\text{N}_2\rightleftharpoons\text{CN}+\text{N}$	6.300E+13	0.000	46020
240	$\text{CH}+\text{N}_2\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{N}$	3.120E+09	0.880	20130
241	$\text{CH}+\text{N}_2(+\text{M})\rightleftharpoons\text{HCNN}(+\text{M})$	3.100E+12	0.150	0
242	$\text{CH}_2+\text{N}_2\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{NH}$	1.000E+13	0.000	74000
243	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{N}_2\rightleftharpoons\text{NH}+\text{HCN}$	1.000E+11	0.000	65000
244	$\text{C}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{CN}+\text{O}$	1.900E+13	0.000	0
245	$\text{C}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{CO}+\text{N}$	2.900E+13	0.000	0
246	$\text{CH}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{O}$	4.100E+13	0.000	0
247	$\text{CH}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{NCO}$	1.620E+13	0.000	0
248	$\text{CH}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{N}+\text{HCO}$	2.460E+13	0.000	0
249	$\text{CH}_2+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HNCO}$	3.100E+17	-1.380	1270
250	$\text{CH}_2+\text{NO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{HCN}$	2.900E+14	-0.690	760
251	$\text{CH}_2+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCNO}$	3.800E+13	-0.360	580
252	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HNCO}$	3.100E+17	-1.380	1270
253	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{NO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{HCN}$	2.900E+14	-0.690	760
254	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCNO}$	3.800E+13	-0.360	580
255	$\text{CH}_3+\text{NO}\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{H}_2\text{O}$	9.600E+13	0.000	28800
256	$\text{CH}_3+\text{NO}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CN}+\text{OH}$	1.000E+12	0.000	21750
257	$\text{HCNN}+\text{O}\rightleftharpoons\text{CO}+\text{H}+\text{N}_2$	2.200E+13	0.000	0
258	$\text{HCNN}+\text{O}\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{NO}$	2.000E+12	0.000	0
259	$\text{HCNN}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{HCO}+\text{N}_2$	1.200E+13	0.000	0
260	$\text{HCNN}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCO}+\text{N}_2$	1.200E+13	0.000	0
261	$\text{HCNN}+\text{H}\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{N}_2$	1.000E+14	0.000	0
262	$\text{HNCO}+\text{O}\rightleftharpoons\text{NH}+\text{CO}_2$	9.800E+07	1.410	8500
263	$\text{HNCO}+\text{O}\rightleftharpoons\text{HNO}+\text{CO}$	1.500E+08	1.570	44000
264	$\text{HNCO}+\text{O}\rightleftharpoons\text{NCO}+\text{OH}$	2.200E+06	2.110	11400
265	$\text{HNCO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{CO}$	2.250E+07	1.700	3800
266	$\text{HNCO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{NCO}$	1.050E+05	2.500	13300
267	$\text{HNCO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{NCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.300E+07	1.500	3600
268	$\text{HNCO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{CO}_2$	3.300E+06	1.500	3600
269	$\text{HNCO}+\text{M}\rightleftharpoons\text{NH}+\text{CO}+\text{M}$	1.180E+16	0.000	84720
270	$\text{HCNO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HNCO}$	2.100E+15	-0.690	2850
271	$\text{HCNO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{HCN}$	2.700E+11	0.180	2120
272	$\text{HCNO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{CO}$	1.700E+14	-0.750	2890
273	$\text{HOCN}+\text{H}\rightleftharpoons\text{H}+\text{HNCO}$	2.000E+07	2.000	2000
274	$\text{HCCO}+\text{NO}\rightleftharpoons\text{HCNO}+\text{CO}$	9.000E+12	0.000	0
275	$\text{CH}_3+\text{N}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CN}+\text{H}$	6.100E+14	-0.310	290
276	$\text{CH}_3+\text{N}\rightleftharpoons\text{HCN}+\text{H}_2$	3.700E+12	0.150	-90
277	$\text{NH}_3+\text{H}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{H}_2$	5.400E+05	2.400	9915
278	$\text{NH}_3+\text{OH}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.000E+07	1.600	955
279	$\text{NH}_3+\text{O}\rightleftharpoons\text{NH}_2+\text{OH}$	9.400E+06	1.940	6460
280	$\text{NH}+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{HNO}+\text{CO}$	1.000E+13	0.000	14350
281	$\text{CN}+\text{NO}_2\rightleftharpoons\text{NCO}+\text{NO}$	6.160E+15	-0.752	345

282	$\text{NCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$	3.250E+12	0.000	-705
283	$\text{N} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$	3.000E+12	0.000	11300
284	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$	3.370E+13	0.000	0
285	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$	6.700E+06	1.830	220
286	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_3\text{CHO}$	1.096E+14	0.000	0
287	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.000E+15	0.000	17330
288	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	8.000E+09	0.500	-1755
289	$\text{CH} + \text{H}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 (+\text{M})$	1.970E+12	0.430	-370
290	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{CO}_2$	5.800E+12	0.000	1500
291	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	2.400E+12	0.000	1500
292	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	2.000E+14	0.000	10989
293	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	6.820E+10	0.250	-935
294	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_2\text{CHO}$	3.030E+11	0.290	11
295	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.337E+06	1.610	-384
296	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO}$	2.920E+12	0.000	1808
297	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3 + \text{CO}$	2.920E+12	0.000	1808
298	$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3 + \text{CO}$	3.010E+13	0.000	39150
299	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$	2.050E+09	1.160	2405
300	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$	2.050E+09	1.160	2405
301	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	2.343E+10	0.730	-1113
302	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}$	3.010E+12	0.000	11923
303	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_4 + \text{CO}$	2.720E+06	1.770	5920
304	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHO} (+\text{M})$	4.865E+11	0.422	-1755
305	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2 + \text{CO}_2$	1.500E+14	0.000	0
306	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	1.810E+10	0.000	0
307	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{OH} + 2\text{HCO}$	2.350E+10	0.000	0
308	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	2.200E+13	0.000	0
309	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	1.100E+13	0.000	0
310	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO}$	1.200E+13	0.000	0
311	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH}$	3.010E+13	0.000	0
312	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 (+\text{M})$	9.430E+12	0.000	0
313	$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7$	1.930E+05	2.680	3716
314	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1.320E+06	2.540	6756
315	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	3.160E+07	1.800	934
316	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	3.780E+02	2.720	1500
317	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	9.030E-01	3.650	7154
318	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7 (+\text{M})$	2.550E+06	1.600	5700
319	$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	9.640E+13	0.000	0
320	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 (+\text{M})$	3.613E+13	0.000	0
321	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	4.060E+06	2.190	890
322	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{OH}$	2.410E+13	0.000	0
323	$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	2.550E+10	0.255	-943
324	$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	2.410E+13	0.000	0
325	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5$	1.927E+13	-0.320	0

また、数値シミュレーションの計算領域および境界条件の概要を Fig.2.27 に、平面一次元火炎のシミュレーションにて取り扱う領域のイメージを Fig.2.28 に示す。一次元火炎においては周囲流が存在しないため、拡散火炎は形成されない。流れ方向を x 軸、それと垂直方向を y 軸とし、 $x = -15\text{mm} \sim 15\text{mm}$ 、 $y = 0\text{mm} \sim 1\text{mm}$ を計算領域としたが、 y 方向の幅をできるだけ小さくして計算格子点を減らし、上下の境界面を勾配ゼロの滑り壁面としたため、一次元火炎と見なせる。 $x = -15\text{mm}$ から大気圧・温度 $T = 300\text{K}$ の予混合気を流入させ、火炎が計算領域内の原点近傍に定在するよう、 x 方向の流入速度 u を調整した (y 方向の流速 v は 0 とした)。また、流出面 ($x = 15\text{mm}$) は自由流出境界とした。格子点数を増加させた場合のシミュレーション結果との比較により、格子依存性がないことを確認している。

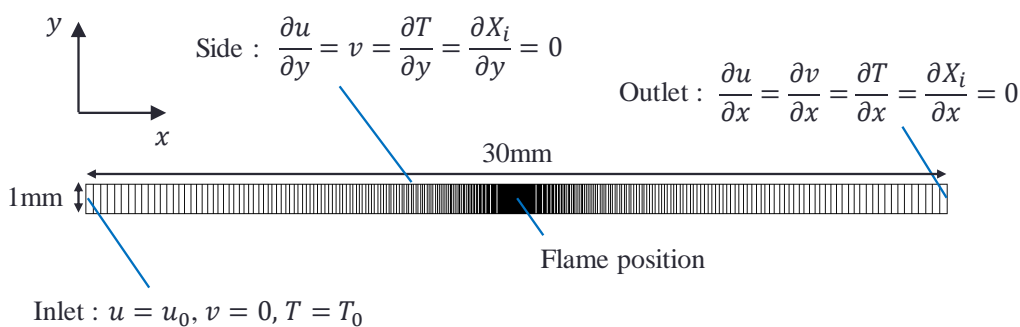


Fig.2.27 Numerical domain and boundary conditions

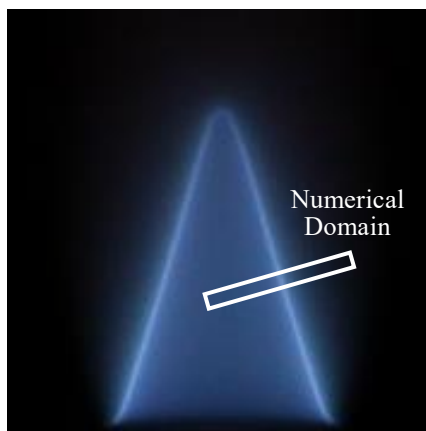


Fig.2.28 Image of planer 1D flame simulation

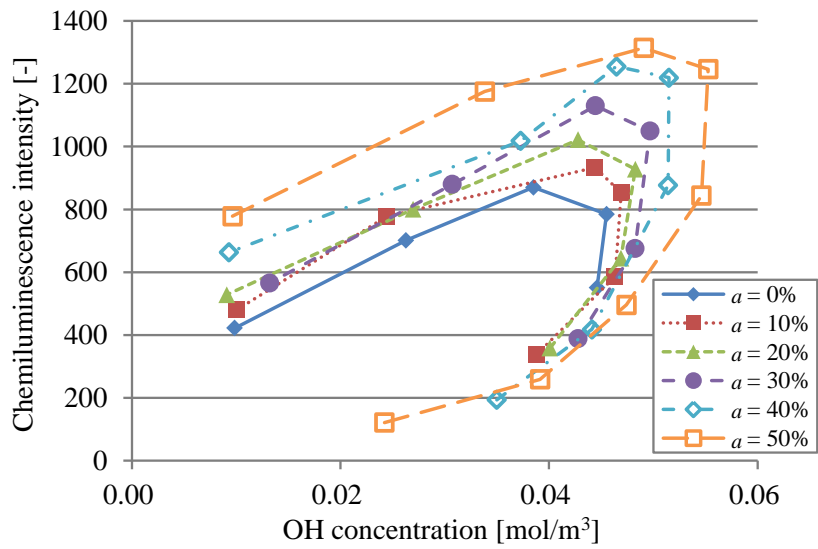
数値シミュレーションで得られた OH 濃度の最大値および実験で得られた OH 自発光強度の関係を Fig.2.29 に示す. Fig.2.29(a)は水素割合ごとに整理したものであり, Fig.2.29(b)は総当量比ごとに整理したものである. Fig.2.29(b)より, 総当量比が 1.0 以下の範囲に限定すれば比較的良い線形性が見られるものの, 全体としては線形性があるとは言えない. すなわち, メタン-水素火炎において, OH 自発光強度は単純に OH 濃度に比例していないことが確認された.

過去の研究[46,49,52]によれば, OH の自発光は, 火炎帯において生じる式(2.16)などの特定の反応によって生成する励起された OH (以降, OH*とする) が発する光であると考えられている.

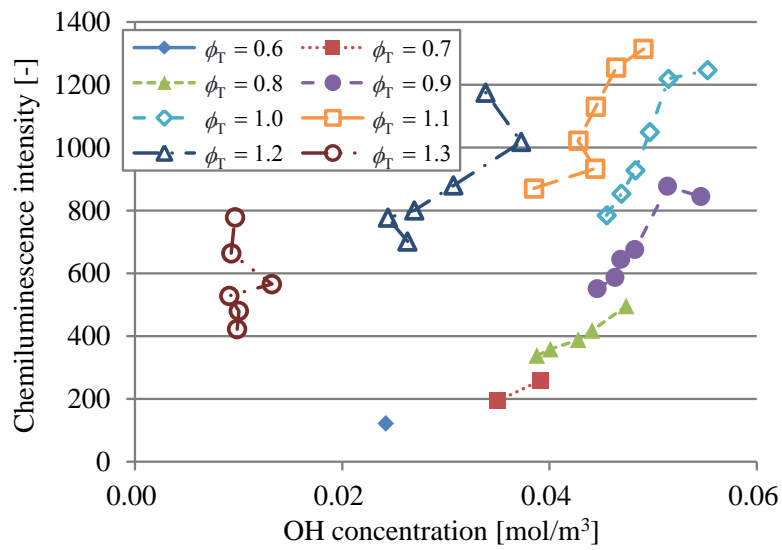


この反応式によれば, OH 自発光強度は OH 濃度に比例しないことになり, Fig.2.29 は妥当な結果であると言える. 本来であれば, この反応式によって生成する OH*について確認する必要があるが, この反応式は GRI-Mech 3.0 では考慮されていない. そこで今回は, 反応速度論的に CH 濃度と O₂ 濃度の積が OH*の生成速度に比例することに着目し, 数値シミュレーションにおける CH 濃度と O₂ 濃度の積の最大値と実験で得られた OH 自発光強度の値の関係について検討した. その結果を Fig.2.30 に示す. Fig.2.29 と同様に, Fig.2.30(a)は水素割合ごとに整理したものであり, Fig.2.30(b)は総当量比ごとに整理したものである. それぞれの図を Fig.2.29 と比較すると, 特定の水素割合や総当量比だけでなく, 全体として線形性が見られた. したがって, メタン-水素火炎においても, OH 自発光強度は OH 濃度ではなく OH*の生成速度に比例するものと考ええる.

しかし, この結果のみでは CH 濃度と O₂ 濃度のどちらがより強く影響しているかが不明である. そこで, 水素割合と数値シミュレーションにおける CH 濃度の最大値の関係について検討した. その結果を Fig.2.31 に示すが, 総当量比が同じ場合には, CH 濃度は水素割合に関係なくほぼ一定であることが分かる. すなわち, O₂ 濃度が OH*の生成に重要な役割を果たしていることが予想される.

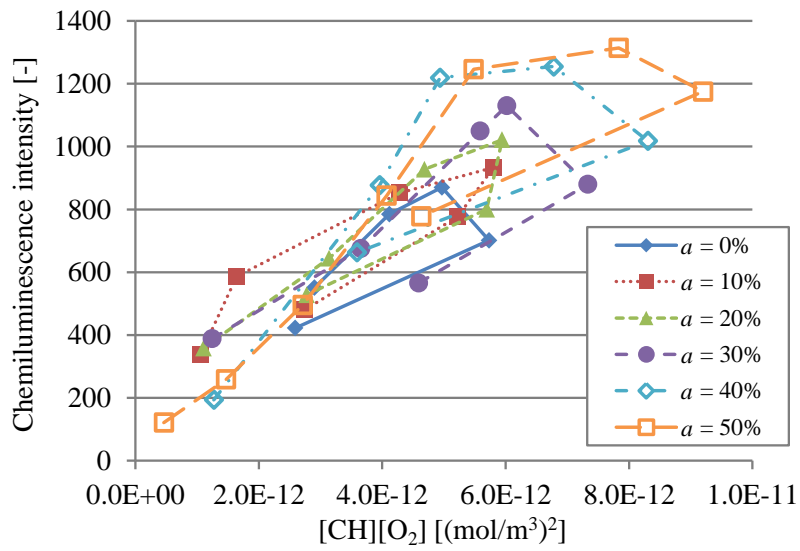


(a) Organized by the hydrogen ratio

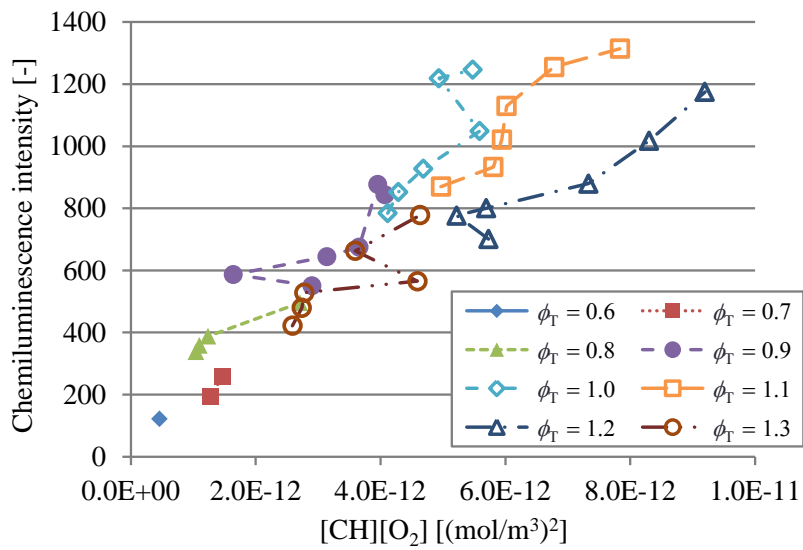


(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.29 Relationships between the maximum value of the OH concentration obtained by the numerical simulation and the OH chemiluminescence intensity obtained by the experiment



(a) Organized by the hydrogen ratio



(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.30 Relationships between $[CH][O_2]$ and the chemiluminescence intensity

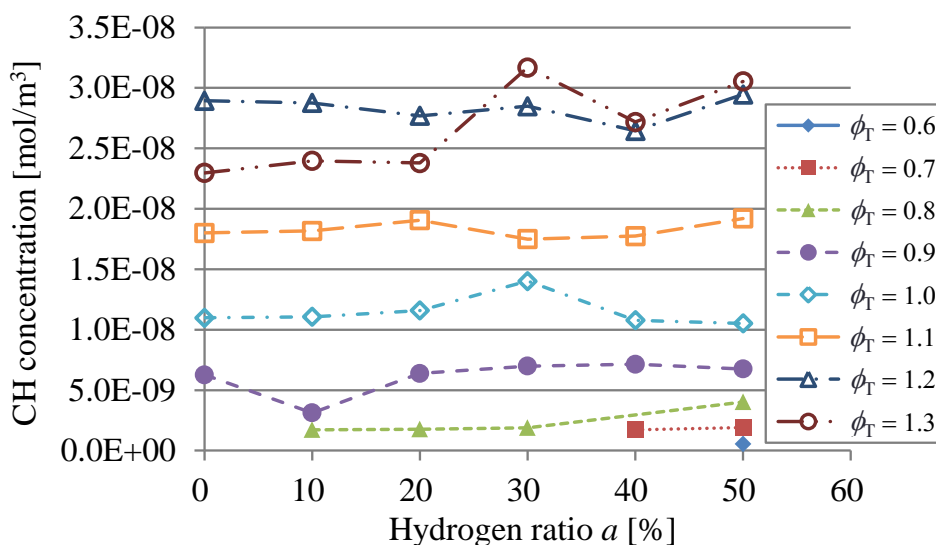
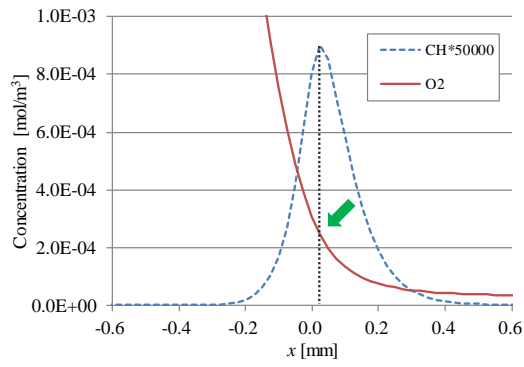


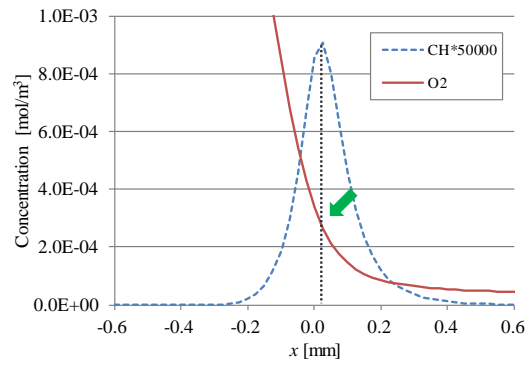
Fig.2.31 Relationship between the hydrogen ratio and the maximum value of CH concentration at the same total equivalence ratio

このことを確認するため、数値シミュレーションにおける水素添加時の CH 濃度および O₂ 濃度の分布について検討した。その結果を Fig.2.32 に示す。図中の矢印は CH 濃度が最大となる位置である。水素割合が増加するにつれ、CH 濃度が最大値となる位置の O₂ 濃度が上昇している。これにより、水素を添加しても火炎帯における CH 濃度は大きく変化しないものの、O₂ 濃度の分布が影響を受け、結果的に OH* の生成率が増加したものとする。以上より、燃料に水素を添加した場合、CH と O₂ の反応の変化によって OH 自発光強度が増加することが示唆された。

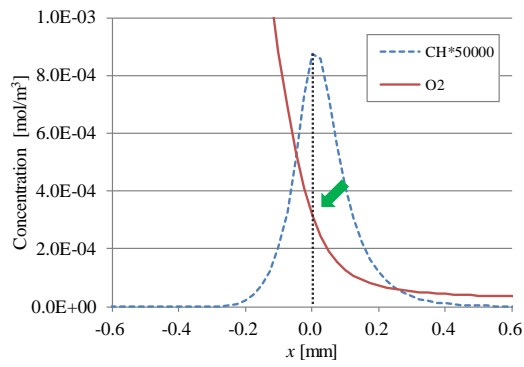
ただし、OH は燃焼において非常に重要な化学種の一つである。Fig.2.26 に見られるように、OH 自発光強度と燃焼速度との間には相関が見られるため、OH 自発光強度が OH 濃度に完全に比例していないとしても、水素添加による反応の変化の度合いの推定に利用できる可能性がある。そこで、数値シミュレーションで得られた発熱速度の最大値と実験で得られた OH 自発光強度の値の関係について検討した。その結果を Fig.2.33 に示す。OH* との関係と同様、水素添加時において発熱速度と OH 自発光強度の間に比較的良い線形性が見られている。3 章において詳しく検討するが、OH の増加により、火炎帯における $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ や $\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ などの OH を消費する発熱反応が促進されるため、OH 自発光強度は火炎帯における発熱速度の指標となり得ると言える。



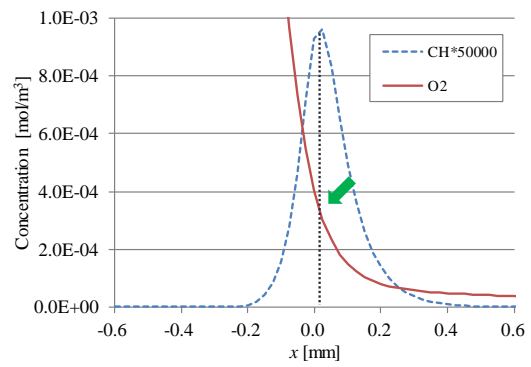
(a) $a = 0\%$



(b) $a = 10\%$

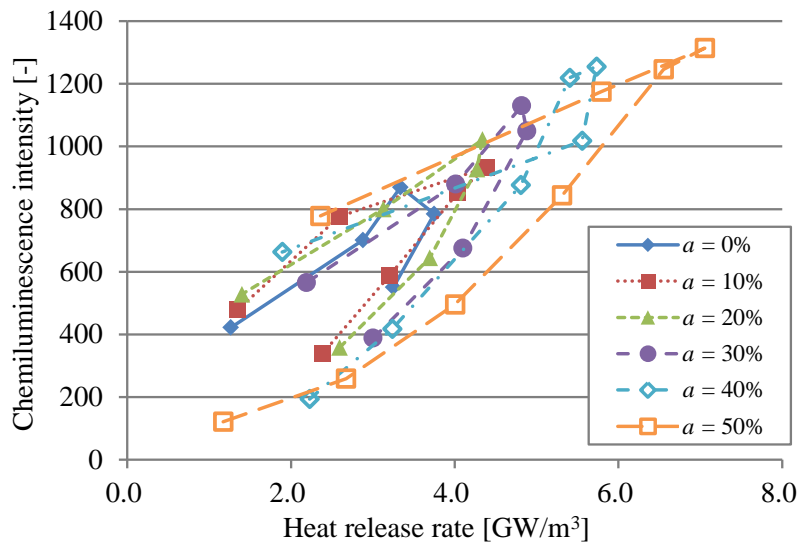


(c) $a = 30\%$

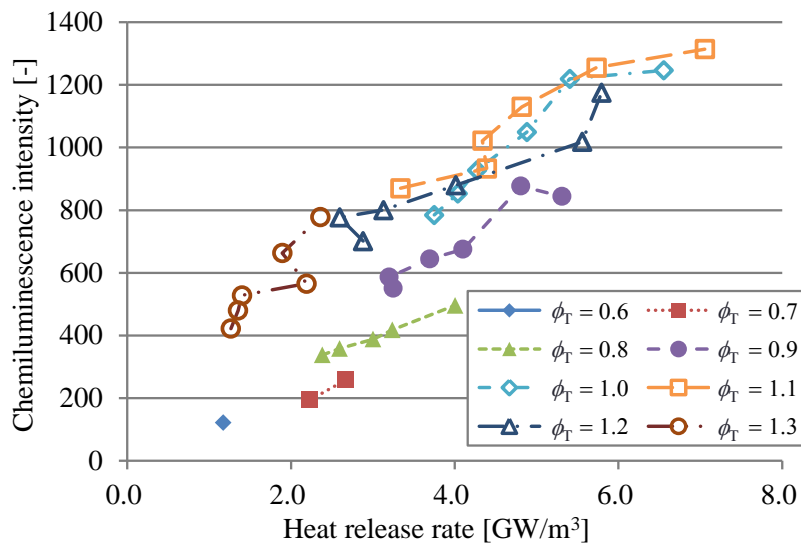


(d) $a = 50\%$

Fig.2.32 CH and O₂ concentrations for $\phi_T = 1.1$ at different hydrogen ratio



(a) Organized by the hydrogen ratio



(b) Organized by the total equivalence ratio

Fig.2.33 Relationships between the heat release rate and the chemiluminescence intensity

2.5. まとめ

本章では、ブンゼンバーナの火炎の自発光計測から、メタン火炎およびメタン-水素火炎の OH 自発光強度について検討した。自発光強度は光路に沿って積分された値であるため、火炎端部と火炎中心部の値を比較し、いずれが測定位置の影響を受けにくいかにについて検討した。また、自発光強度の逆アーベル変換を行って、光路上で積分される前の OH 自発光の二次元断面の値を見積った。OH 自発光強度の測定には、中心波長の異なる 4 種類のフィルタを用いた。

その結果、火炎中心部の OH 自発光強度は、火炎端部の自発光強度と比較して測定位置への依存性が小さく、逆アーベル変換によって得られる自発光強度と同じ傾向を示すことが分かった。また、中心波長 307nm のフィルタによって得られた自発光強度が、他の 3 種類のフィルタによって得られた自発光強度よりも大きい値を示した。

そこで、中心波長 307nm のフィルタを用いて火炎中心部の OH 自発光強度を求め、水素添加の影響について検討した。その結果、メタン-水素火炎の OH 自発光強度は、OH 濃度ではなく、励起された OH* の生成速度に対して線形性が見られることが分かった。OH* の生成速度は CH 濃度と O₂ 濃度の積に比例するが、CH 濃度の値は水素割合にかかわらずほぼ一定であったことから、水素を添加すると O₂ 濃度の分布が変化し、OH の自発光強度の値が変わることが分かった。また OH 自発光強度は、水素添加時においても燃焼速度および発熱速度との間に一定の相関が見られた。

3. メタン-水素予混合火炎の OH 蛍光強度と燃焼速度

3.1. 研究目的

本章では、火炎中の OH 濃度を推定する手法のうち、OH レーザ誘起蛍光法 (OH-PLIF) [44,45,56-66]により、ブンゼンバーナに形成されるメタン-水素と空気の層流予混合火炎の OH 蛍光強度および燃焼速度を実験により計測した。OH 蛍光強度は、OH 自発光強度と比較して計測の容易性では劣るものの、OH 自発光と異なり、火炎の断面計測が可能であり、加えて OH 蛍光強度は炭化水素系燃料の火炎においては OH 濃度に比例することが報告されている[43,44]。また、2章と同様に、平面一次元火炎の数値シミュレーションの結果との比較から、実験で得られた OH 蛍光強度および燃焼速度と数値シミュレーションで得られた OH 濃度および発熱速度の関係について確認し、メタン-水素-空気の火炎において、OH 蛍光強度から OH 濃度や燃焼速度・発熱速度を推定できるかについて検討した。

3.2. 実験装置および実験条件

3.2.1. バーナおよび燃料・空気供給系

本章では 2.2.1 と同様のブンゼンバーナおよび、2.2.2 と同様の燃料・空気供給系を用いた。バーナ出口平均流速を 1.3m/s に固定し、水素を添加しない場合においても安定して火炎が形成できた総当量比 $\phi_T = 1.0 \sim 1.4$ の条件を計測対象とした。これに加え、メタンのみを用いた場合の当量比 $\phi_{CH_4} = 1.0$ の条件を基準とし、メタンの一部を水素に置換することでメタンと水素を合わせた全燃料および空気の流量を一定として水素の割合を変化させた条件についても検討を行った。天然ガスに水素が添加された燃料を用いる場合に、燃料中の水素割合が不明であること等の理由から、燃焼機器において燃料および空気の流量を調整せずに一定とした場合に、このような条件となる。このメタンの一部を水素に置換したときの当量比を、「メタン換算当量比 ϕ_M 」と呼ぶことにする。ただし、燃料にメタンのみを用いた当量比 1.0 の条件でメタンを水素に置換してゆくと、総当量比は小さくなる。

3.2.2. 光学系

Fig.3.1 に本実験に用いた OH-PLIF の光学系を示す。Nd:YAG レーザ (GCR-230, Spectra Physics Inc.) の第二高調波 (532nm) によって励起された色素レーザー (HD-300, Lumonics Inc.) の発光のうち、BBO 結晶により波長 283.2nm の光のみを選んで OH の励起光とした。OH

の励起線として、温度依存性の小さい電子エネルギー遷移における(1,0)バンド吸収線の $Q_1(7)$ を選択している[45,57,58]. この励起光を球面レンズおよびシリンドリカルレンズにより厚み 0.5mm 程度のレーザシートとし、バーナ出口中心を通過するよう火炎に 10Hz で照射し、1ショットごとの OH の蛍光強度画像を得た. 蛍光の計測には、高速ゲートイメージインテンシファイア (C4274, 浜松ホトニクス株式会社) 付き CCD カメラ (C9164-03, 浜松ホトニクス株式会社) を用いた. イメージインテンシファイアの前面には、ナローバンドパスフィルタ (中心波長: 307nm, 半値幅: 12nm, 透過率: 15~25%, 日本真空光学株式会社) および紫外線撮影用レンズ (UV-105mmF4.5, 株式会社ニコン) を設置しており、OH の蛍光を選択的に透過させている. カメラの画素数は 1024pixel×1024pixel である. バーナの半径方向を x 軸, 鉛直上方を y 軸とし, $-15\text{mm} \leq x \leq 15\text{mm}$ および $0\text{mm} \leq y \leq 30\text{mm}$ の $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ を計測領域とした. このとき, CCD カメラの解像度は $29.3\mu\text{m}/\text{pixel}$ である.

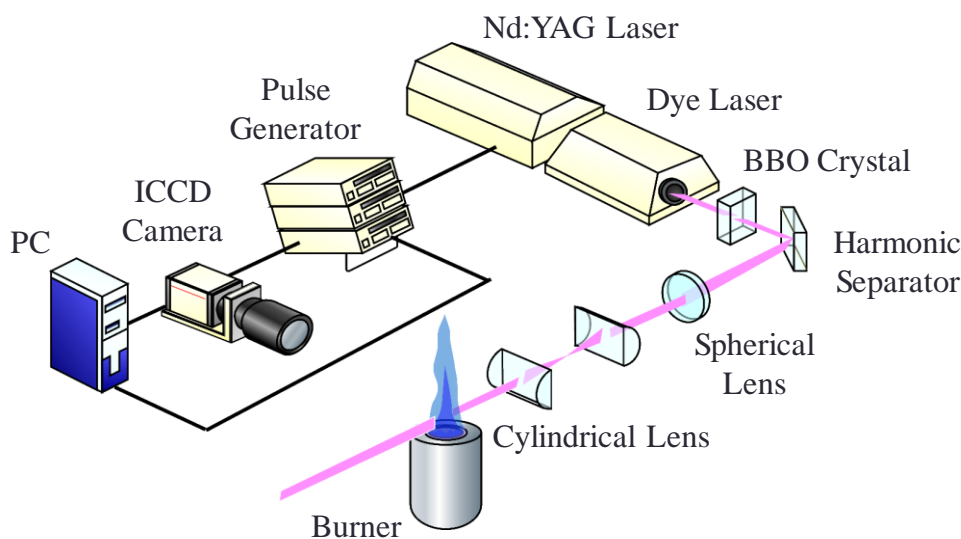


Fig.3.1 Experimental setup for OH-PLIF system

3.3. 実験結果

3.3.1. 火炎概観と燃焼速度

各条件における火炎の直接写真を Fig.3.2 に示す. 総当量比 ϕ_T 一定の条件については 2 章と同様のため省略し, メタン換算当量比 ϕ_M 一定の条件の火炎写真を示した. カメラの露

光時間は 100ms である. 水素割合 a を 10% から 50% とすると, 総当量比は 0.925 から 0.625 に減少した.

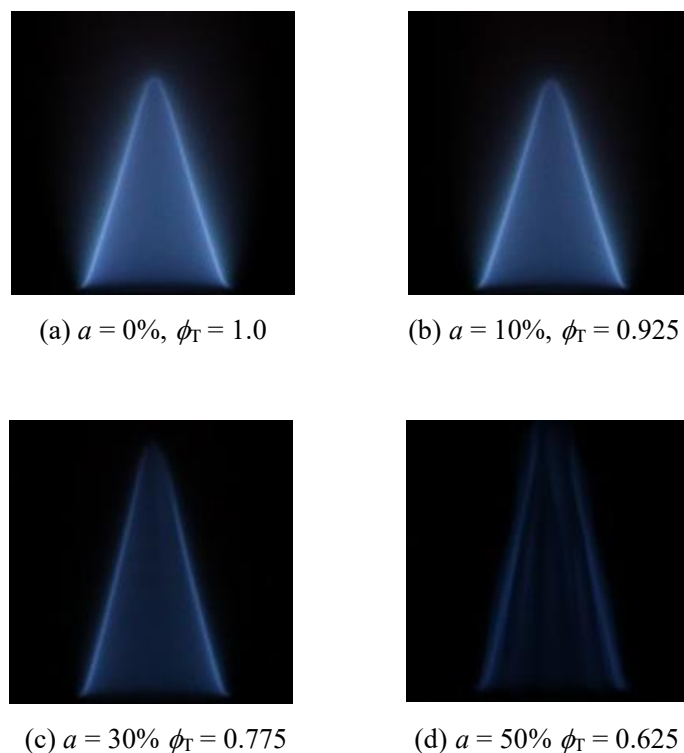


Fig.3.2 Photographs of the flame in Bunsen burner
(Constant methane conversion equivalent ratio)

また, 角度法[70]によって求めた燃焼速度について Fig.3.3 に示す. 2章において, 総当量比一定のメタン-水素火炎については, 水素割合を大きくすると燃焼速度が増加して火炎が短くなるとともに, 火炎の輝度が増加したが, メタン換算当量比一定の条件では, 水素割合を大きくすると燃焼速度が低下して火炎が長くなり, 火炎の輝度が低下した. これは, メタン換算当量比一定の条件においては, 水素割合の増加に伴って総当量比が小さくなり, 空気過剰の条件となるためであると考えられる. また, メタン換算当量比一定の条件において計測した火炎についても, 火炎写真では火炎の輝度が低下しているためあまり明確ではないが, $a = 50\%$ の火炎については火炎面に凹凸が見られることを確認しており, 多角錐状火炎[72,73]が観察された. その他の条件においては, ほぼ定常で凹凸のない層流火炎が形成された.

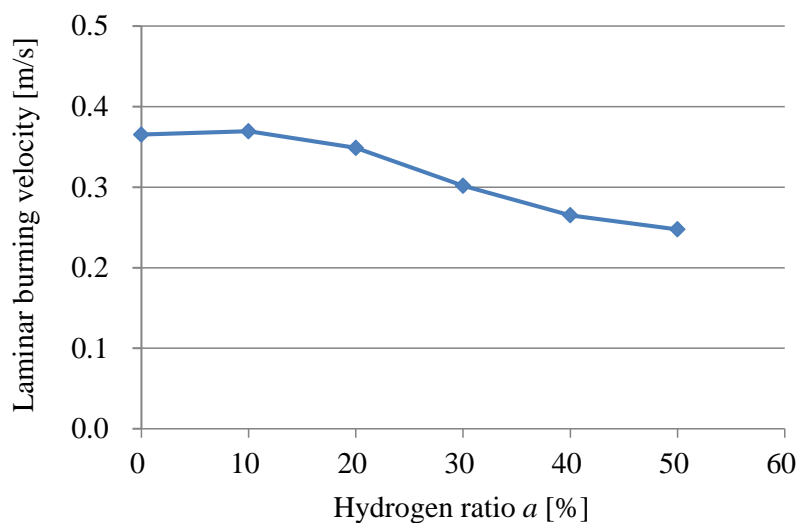


Fig.3.3 Laminar burning velocity

(Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$)

3.3.2. OH 蛍光強度

各条件における OH 蛍光画像を Fig.3.4 に示す. Fig.3.4(a)~(c)はメタン火炎, Fig.3.4(d)~(f)はメタン換算当量比一定のメタン-水素火炎, Fig.3.4(g)~(i)は総当量比一定のメタン-水素火炎である. これらは複数枚の OH 蛍光画像の平均ではなく, シングルショットの OH 画像である. メタン火炎については, 2 章において取得した直接写真や自発光強度画像と同様に, 当量比 ϕ_{CH_4} が 1.1 の場合に燃烧速度が最大となり, そこから当量比が大きくまたは小さくなるにつれ燃烧速度が低下するため, 火炎が長くなる傾向が見られた. また, 当量比が大きくなるにつれ, 各画像の OH 蛍光強度の最大値が低下しているため, 火炎中の OH 濃度が低下していると考えられる. メタン換算当量比一定のメタン-水素火炎については, 3.3.1 の直接写真と同様に, 水素割合 a を大きくすると総当量比が小さくなるため, 燃烧速度が低下して火炎が長くなるとともに, OH 蛍光強度も低下した. $a = 50\%$ の火炎については特に火炎先端部に凹凸が存在していた. 総当量比一定のメタン-水素火炎については, 2 章において述べたように水素割合 a を大きくすると燃烧速度が増加するため, 火炎が短くなり, OH 蛍光強度も増加した. 同様に $a = 50\%$ の火炎については火炎先端部がつぶれ, 火炎面に凹凸が見られた.

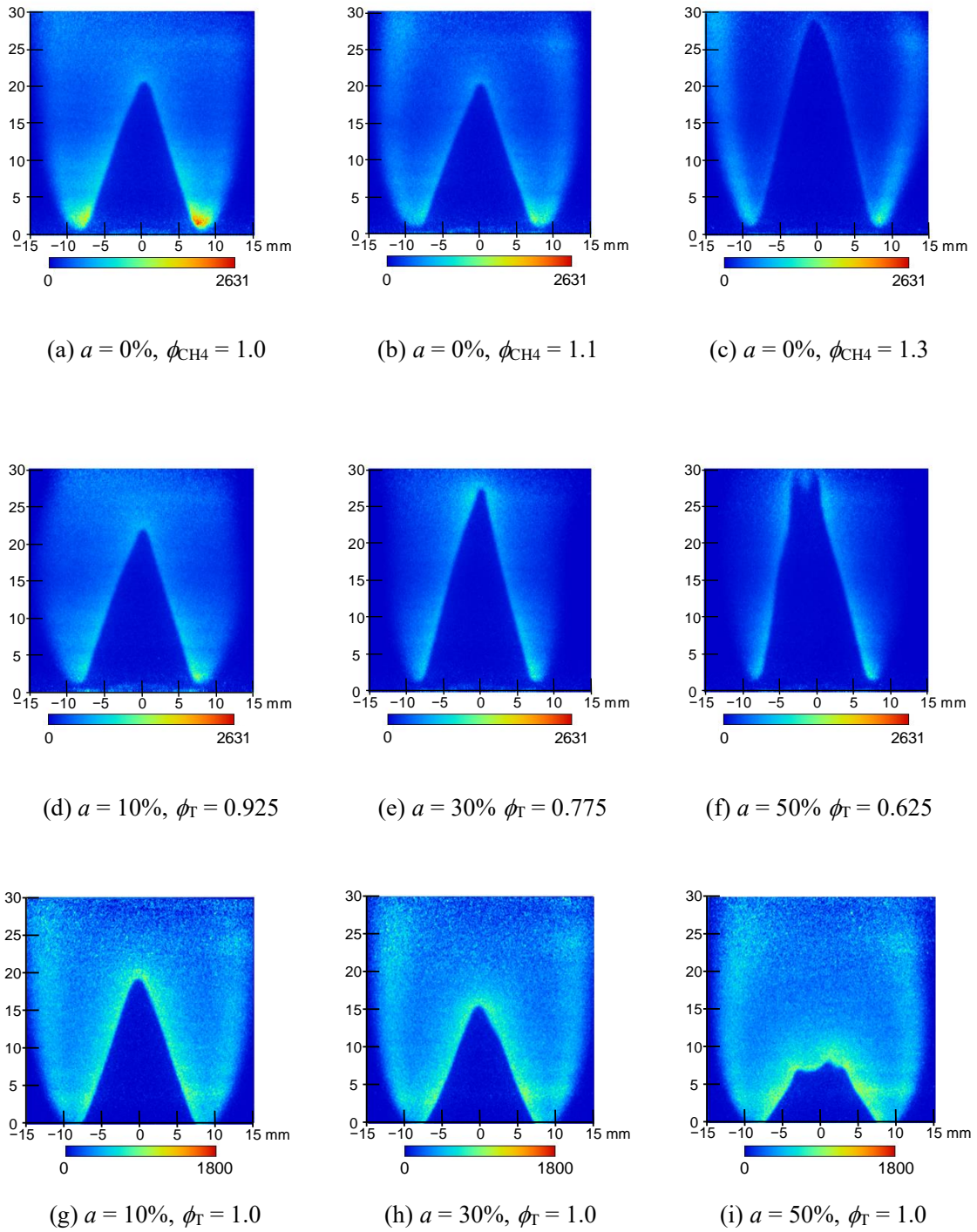


Fig.3.4 Distribution of the OH fluorescence intensity

OH 蛍光強度の変化についてさらに調べるため、得られた OH 蛍光画像の $9\text{mm} \leq y \leq 10\text{mm}$ における予混合火炎の OH 蛍光強度の最大値を求め、各条件における OH 蛍光強度の変化について検討した。条件によって火炎長は異なるものの、バーナ付近および火炎先端部を除けば、バーナからの高さ y の変化による火炎面付近の蛍光強度の変化は小さかった。例えば、 $a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$ の条件において、 $7\text{mm} \leq y \leq 12\text{mm}$ における蛍光強度の変化は最大 $\pm 15\%$ 程度であった。そこで今回は、同一の高さ ($9\text{mm} \leq y \leq 10\text{mm}$) の値を使用して蛍光強度の変化について検討した。その結果を Fig.3.5 および Fig.3.6 に示す。この位置は、 $a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$ の条件における火炎高さの約半分の y 座標に対応する。

Fig.3.5 より、燃料にメタンのみを用いた場合については、当量比 ϕ_{CH_4} が大きくなるにつれメタン火炎の OH 蛍光強度は小さくなる傾向を示した。また、Fig.3.6(a)より、メタン換算当量比一定のメタン-水素火炎の蛍光強度は水素割合 a が大きくなるにつれ小さくなる傾向を示した。一方で、Fig.3.6(b)より、総当量比一定のメタン-水素火炎の蛍光強度は水素割合 a が大きくなるにつれ大きくなる傾向を示した。

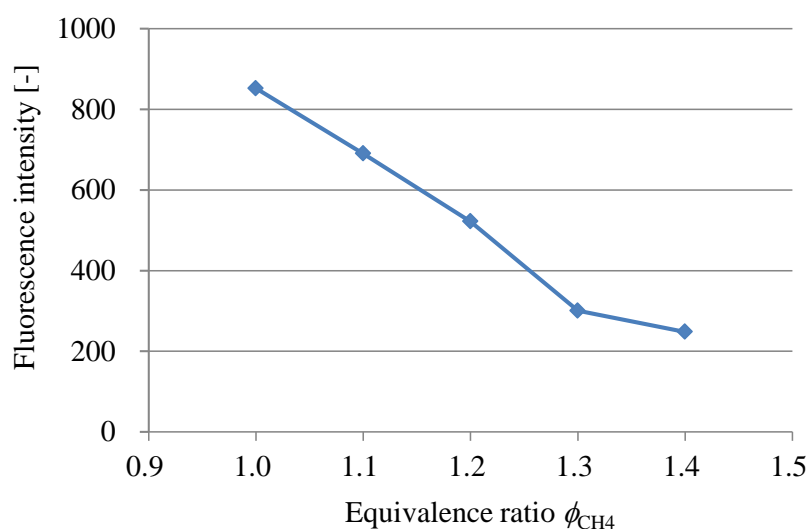
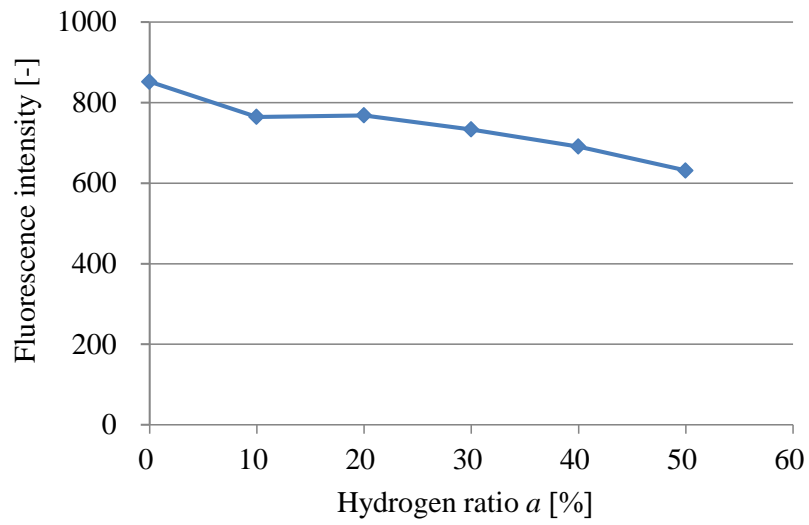
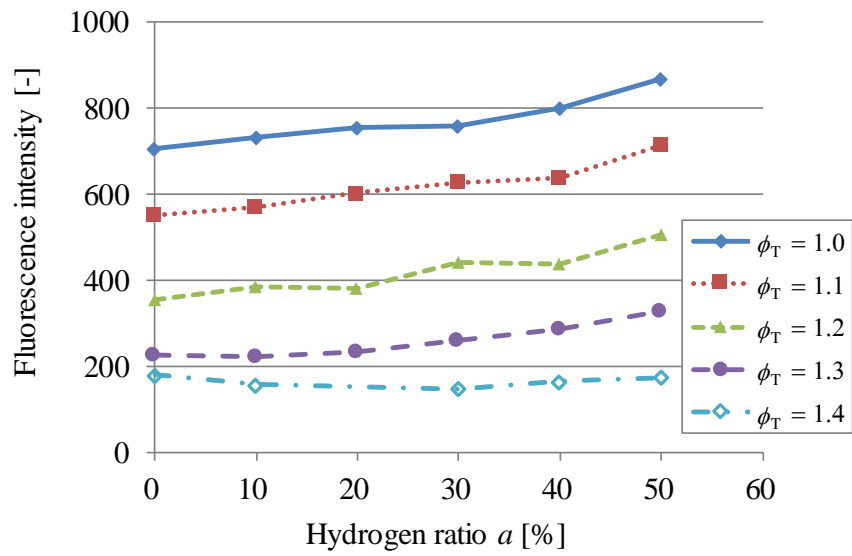


Fig.3.5 OH fluorescence intensity of methane flame



(a) Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$



(b) Constant total equivalent ratio

Fig.3.6 OH fluorescence intensity of methane - hydrogen flame

2章でも述べたように、炭化水素系の燃料については、燃焼領域における OH 濃度の最大値と燃焼速度に相関があることが知られている[44,45]。本研究においても、メタン換算当量比一定の条件においては、水素割合 a が大きいほど総当量比 ϕ_T の低下により燃焼速度が小さくなっており、これに伴って OH 蛍光強度も低下している。一方で、総当量比一定の条件においては、水素割合 a が大きいほど燃焼速度が大きくなっており、これに伴って OH 蛍光強度が上昇している。すなわち、メタン-水素火炎においても同様の傾向が存在すると推定されるため、以下で考察することとした。

3.4. 考察

実験結果から、メタン換算当量比一定のメタン-水素火炎においては、Fig.3.6(a)の結果から水素割合 a を大きくすると OH 蛍光強度は小さくなる傾向を示し、総当量比一定のメタン-水素火炎においては、Fig.3.6(b)の結果から水素割合 a を大きくすると OH 蛍光強度は大きくなる傾向を示した。このことについて考察するため、2章と同様の平面一次元火炎の数値シミュレーションを行った。

メタン換算当量比一定の条件における数値シミュレーションについて、得られた OH 濃度分布および発熱速度の分布を Fig.3.7 および Fig.3.8 に示す。これらの図では、火炎における発熱速度が最大となる位置を原点としている。これによると、水素割合 $a = 10\%$ の条件では OH 濃度および発熱速度にあまり変化がないが、水素割合が大きくなると OH 濃度および発熱速度は小さくなることが分かった。

水素添加の影響を考察するため、火炎面前後における各素反応から求めた OH の生成速度および発熱速度について検討した。メタン換算当量比が一定の条件についての結果を Fig.3.9 および Fig.3.10 に示す。水素割合 a が大きくなるにつれ全体的に反応速度が低下している。発熱・吸熱反応の絶対値が特に大きな反応は R38 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$) と R84 ($\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) であり、これらの影響が大きいことが分かる。素反応 R38 は OH を生成する吸熱反応であり、素反応 R84 は OH を消費する発熱反応である。メタン換算当量比一定の条件では、水素割合 a が大きくなるにつれて予混合気中の水素原子の数が減少するため、素反応 R38 をはじめとする OH 生成反応の反応速度が低下して OH 濃度が低下し、その結果、素反応 R84 をはじめとする OH を消費する発熱反応の反応速度も小さくなって、火炎中の発熱速度が低下したと考える。

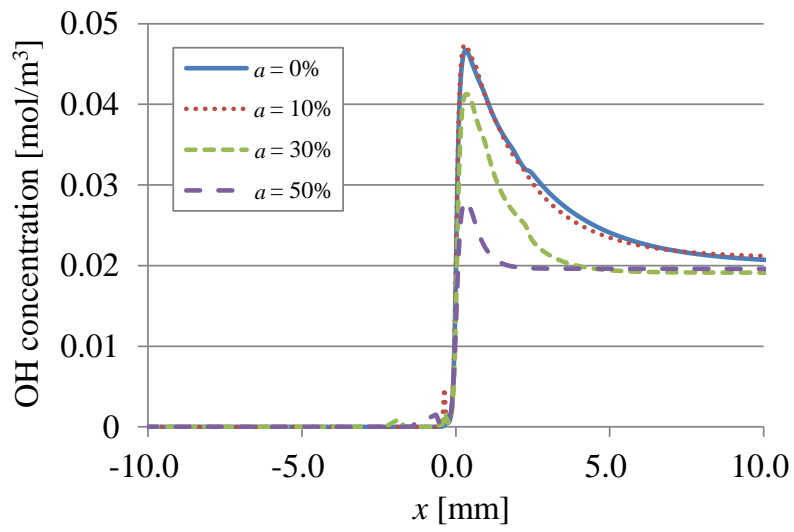


Fig.3.7 Distribution of OH concentration

(Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$)

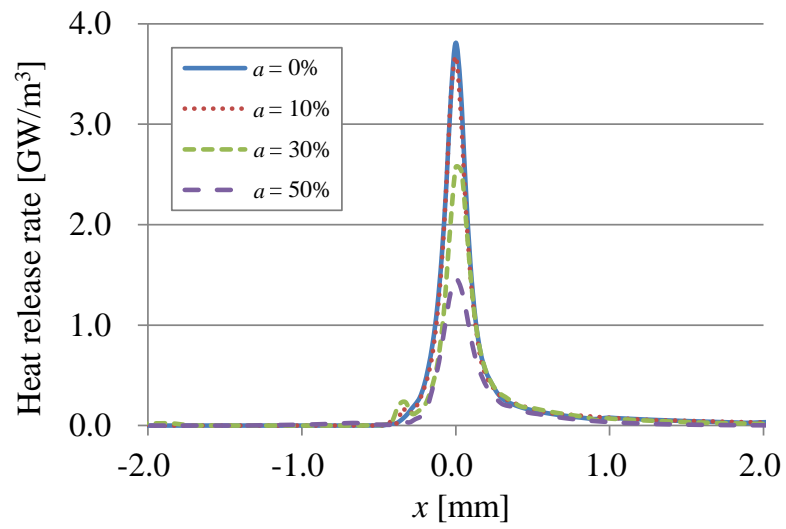
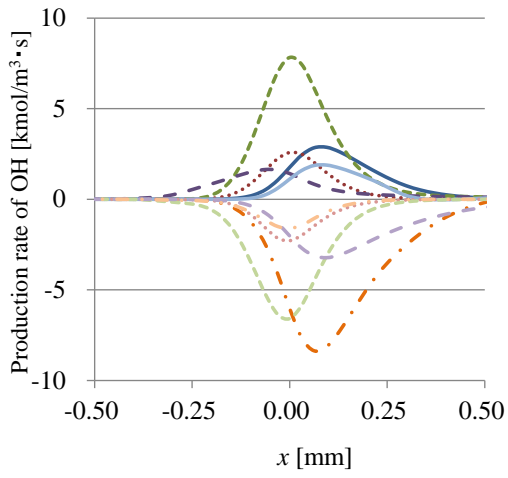
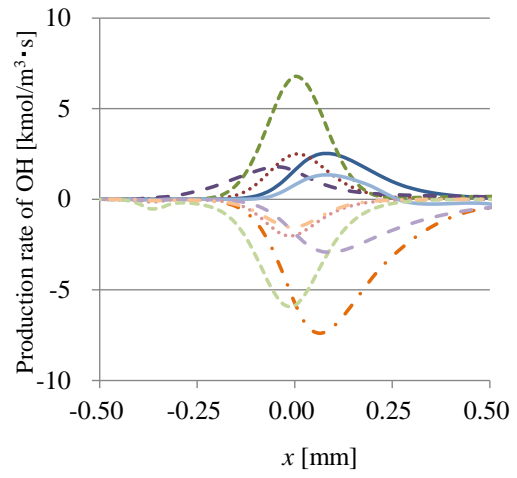


Fig.3.8 Distribution of heat release rate

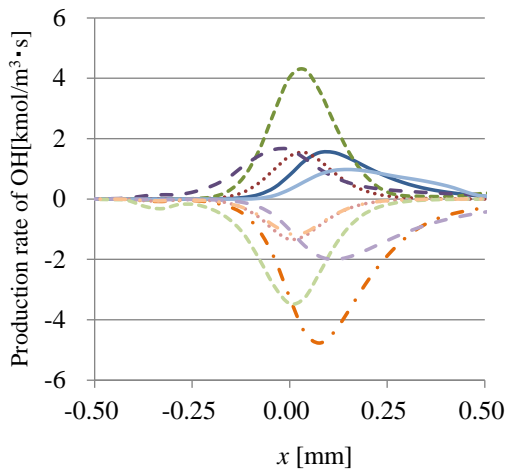
(Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$)



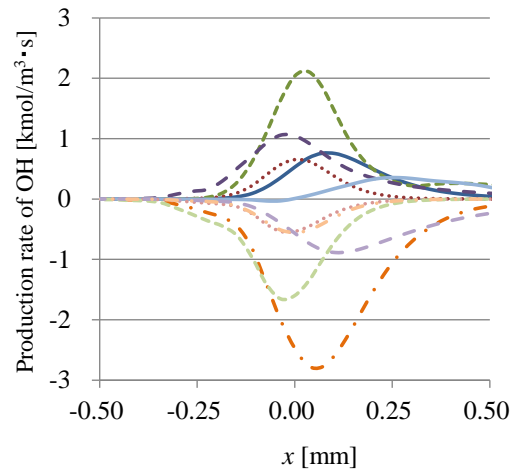
(a) $a = 0\%$



(b) $a = 10\%$



(c) $a = 30\%$



(d) $a = 50\%$

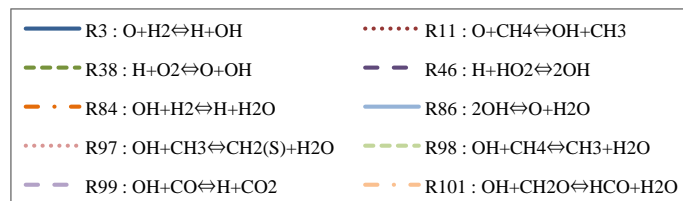
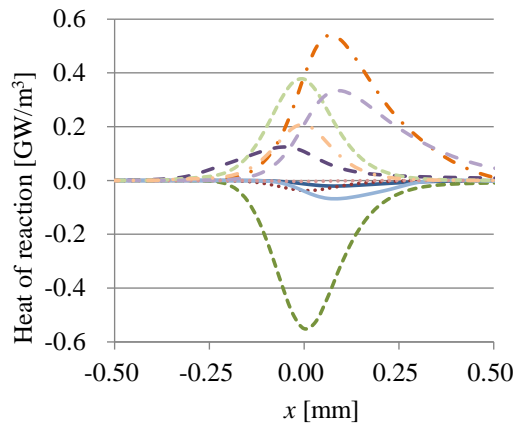
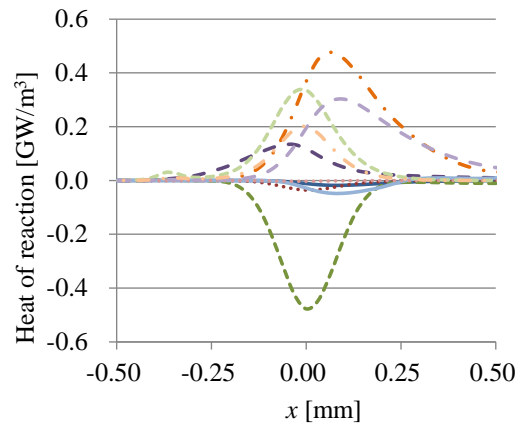


Fig.3.9 Production rate of OH

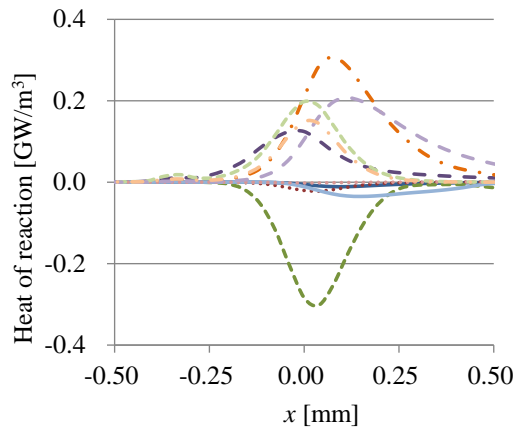
(Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$)



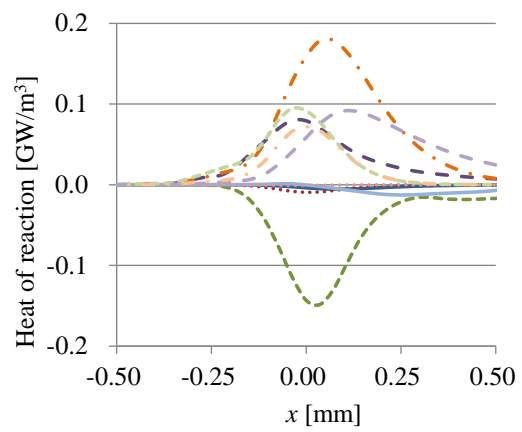
(a) $a = 0\%$



(b) $a = 10\%$



(c) $a = 30\%$



(d) $a = 50\%$

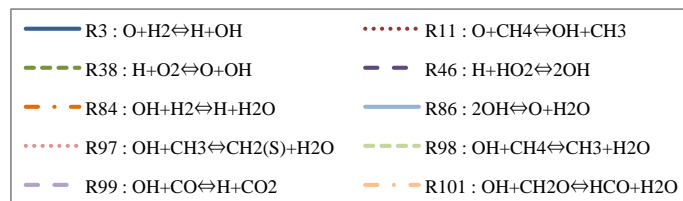


Fig.3.10 Heat release rate

(Constant methane conversion equivalent ratio, $\phi_M = 1.0$)

これに対して総当量比一定の条件においては、これとは逆に水素割合 a が大きくなるにつれて予混合気中の水素原子の数が増加するため、OH 濃度が増加するとともに、発熱速度も上昇したと考える。

次に、数値シミュレーションにおいて得られた火炎面における OH 濃度の最大値と、OH-PLIF で得られた予混合火炎の OH 蛍光強度の値の関係について検討した結果を Fig.3.11 に示す。Fig.3.11(a)はメタン火炎およびメタン換算当量比一定のメタン-水素火炎について整理したものであり、Fig.3.11(b)は総当量比一定のメタン-水素火炎について水素割合ごとに整理したものである。Fig.3.11(a)ではメタン火炎とメタン-水素火炎の傾向は若干異なるものの、Fig.3.11(b)では特定の水素割合に限らず全体として比較的良好な線形性が見られており、メタン-水素火炎においても、OH 蛍光強度は一定の精度で OH 濃度を表しているものと考えられる。

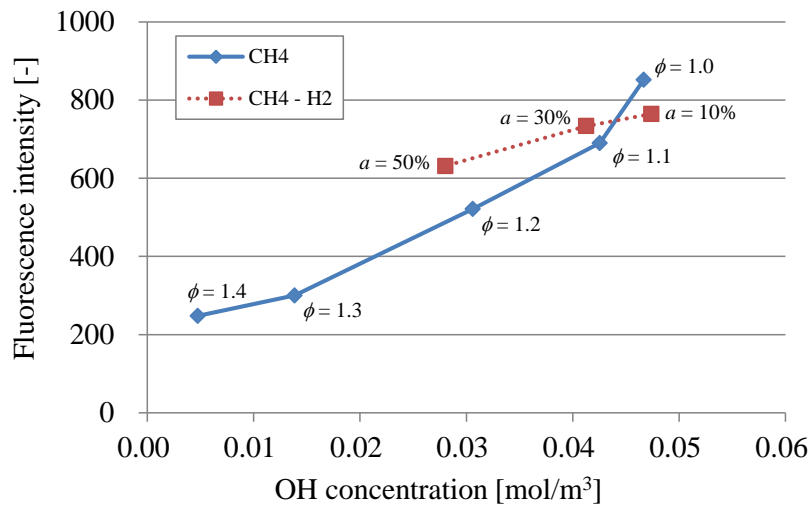
メタン換算当量比一定のメタン-水素火炎について、メタン火炎と比較して若干異なる傾向が見られた原因として、本研究における OH-PLIF 計測では温度の影響が小さい吸収線である $Q_1(7)$ を選択しているものの、水素を添加した場合には火炎温度が変化するため、その影響により OH 濃度と OH 蛍光強度の関係が異なるものとなった可能性がある。そこで、OH 蛍光強度の温度依存性について確認することとした。OH 濃度と PLIF による OH 蛍光強度の関係については、以下の式(3.1)のようになることが知られている[45,58]。

$$[\text{OH}] \propto C_g C_q I / L \quad (3.1)$$

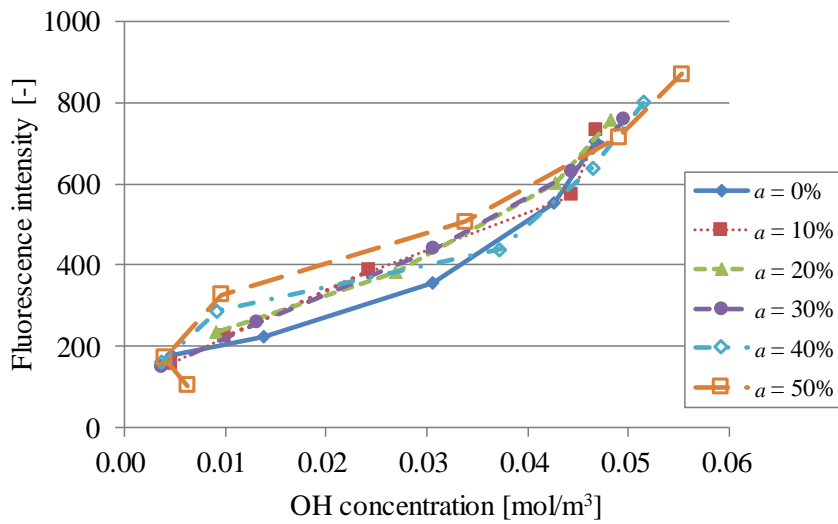
ここで、 C_g は総数密度と選択した励起線の基底状態の分子の数密度の比、 I は蛍光強度、 L はレーザーの強度であり、 C_q は以下の式(3.2)で表される。

$$C_q = \frac{A}{A+Q} \approx \frac{A}{Q} \quad (3.2)$$

ここで、 A はアインシュタインの係数（自然放出速度）、 Q は衝突失活速度である。



(a) Constant methane conversion equivalent ratio ($\phi_M = 1.0$)



(b) Constant total equivalent ratio

Fig.3.11 Relationship between OH concentration and fluorescence intensity

水素割合 a を変化させたときの火炎温度の変化が大きいメタン換算当量比一定の条件において、数値シミュレーションにおける OH 濃度が最大となる点の火炎温度の変化を Fig.3.12 に示す。今回検討した $a=0\%$ から 50% の範囲においては、火炎温度の変化は最大で 350K 程度であった。

C_g について、今回選択した $Q_1(7)$ における温度依存性を Fig.3.13 に示すが、Fig.3.12 に示した温度変化に対しても、その影響は最大で 5% 程度であった。また、係数 C_q について、同様にメタン換算当量比一定の条件における衝突失活速度 Q の温度依存性を Fig.3.14 に示す。水素割合 a が大きくなると Q の値は低下するものの火炎温度も低下するため、これらの効果が打ち消し合うことで、水素割合が変化しても衝突失活速度 Q と係数 C_q は大きく変化しなかった。以上より、今回の計測条件においては、温度による OH 蛍光強度への影響は最大で 5% 程度と小さく、OH 蛍光強度は火炎温度にはほとんど依存しないことが分かった。したがって、メタン換算当量比一定のメタン-水素火炎において、メタン火炎と比較して若干異なる傾向が見られた原因としては、多角錐状火炎の発生に伴う火炎面の変動による計測誤差などの他の要因が考えられるが、現状では詳細は不明であり、さらなる検討が必要と考える。

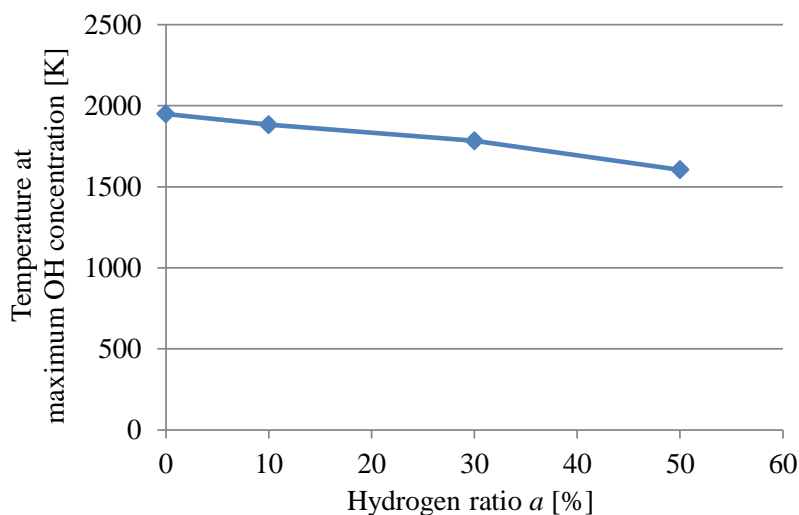


Fig.3.12 Temperature at maximum OH concentration

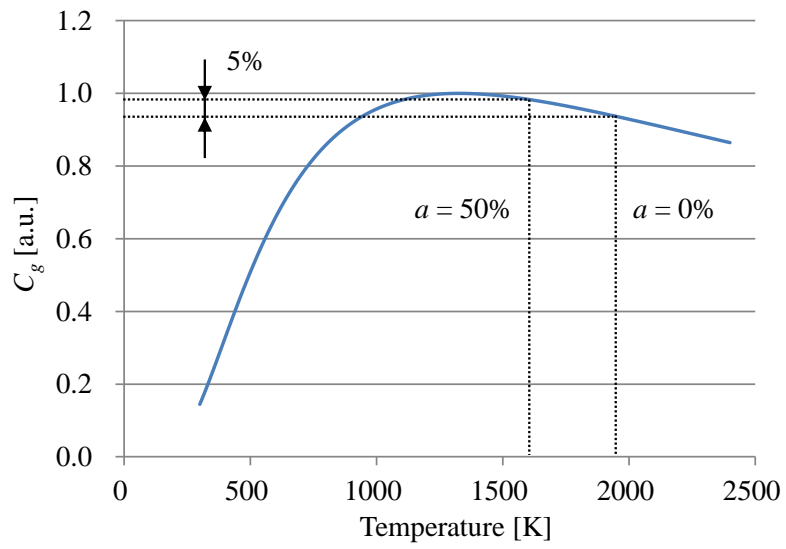


Fig.3.13 Temperature dependence of ground state correction factor C_g in $Q_1(7)$

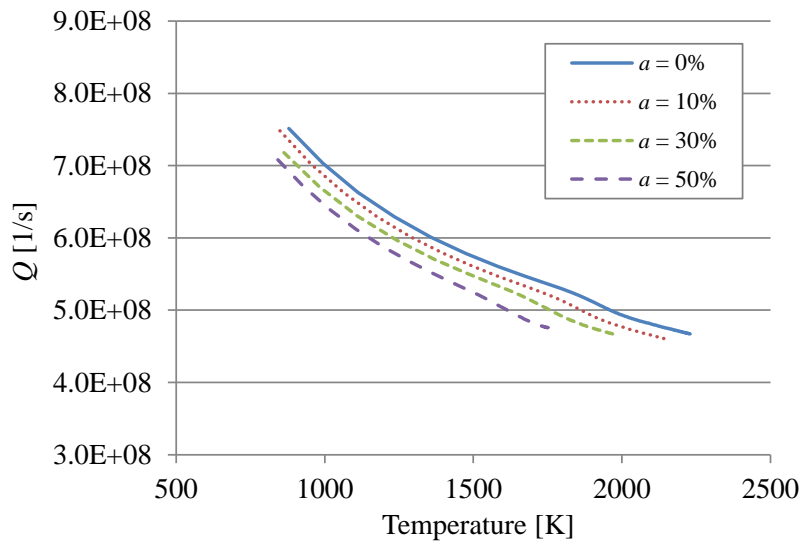
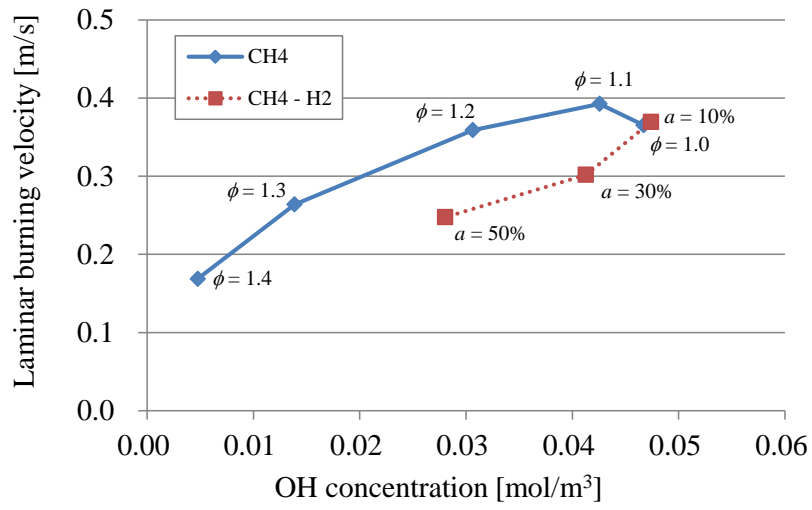


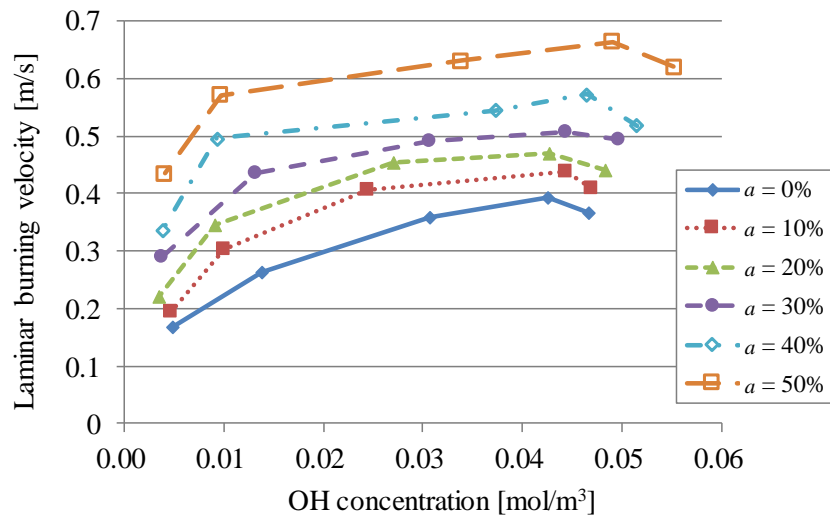
Fig.3.14 Temperature dependence of quenching rate Q

また、数値シミュレーションで得られた OH 濃度の最大値と実験において角度法で求めた燃焼速度の関係について検討した。その結果を Fig.3.15 に示す。メタンに水素を添加した場合、特に総当量比一定の条件において、OH 濃度と燃焼速度の関係はメタン火炎と同じ線上にはなく、同じ OH 濃度でも水素割合 a が大きくなるほど燃焼速度は大きい値を示した。ただし、同一の水素割合の条件に限れば比較的良い線形性が見られるため、燃料中の水素割合が分かっている場合には、OH 濃度すなわち OH 蛍光強度から燃焼速度が評価できることが分かった。

最後に、各条件における燃焼速度、OH 蛍光強度および数値シミュレーションにて得られた OH 濃度、発熱速度の最大値を $a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$ の条件における値で正規化した結果を Fig.3.16 に示す。これによると、メタン換算当量比一定の場合、水素割合 a が大きくなるにつれ、上記の値はいずれも線形的に小さくなる傾向を示した。また、総当量比一定の場合、水素割合 a が大きくなるにつれ、いずれの値も線形的に大きくなる傾向を示した。いずれの条件においても蛍光強度の変化は OH 濃度の変化と同様の傾向を示すため、蛍光強度から OH 濃度を評価できる。また、メタン換算当量比一定の条件においては燃焼速度の変化が OH 濃度の変化と似た傾向を示し、総当量比一定の条件においては燃焼速度の変化が発熱速度の変化に似た傾向を示した。以上により、メタンに水素を添加した場合の火炎についても、OH 蛍光強度から燃焼速度と発熱速度の変化をある程度評価できることが示唆された。

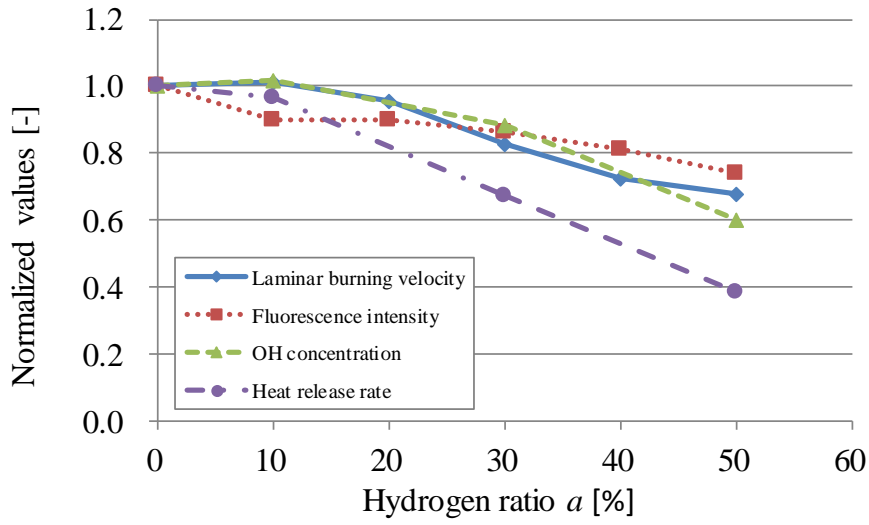


(a) Constant methane conversion equivalent ratio

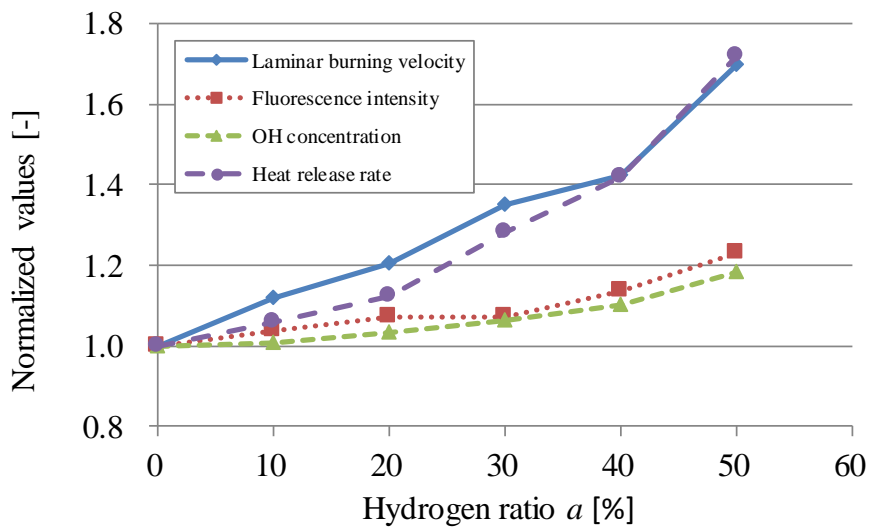


(b) Constant total equivalent ratio

Fig.3.15 Relationship between OH concentration and laminar burning velocity



(a) Constant methane conversion equivalent ratio ($\phi_M = 1.0$)



(b) Constant total equivalent ratio ($\phi_T = 1.0$)

Fig.3.16 Relationship between hydrogen ratio and normalized values

3.5. まとめ

本章では、メタン・空気およびメタンに水素を添加したメタン-水素・空気の予混合気を用いて、OH-PLIFによりブンゼン火炎のOH蛍光強度を計測した。また、一次元火炎の数値シミュレーションを行い、水素を添加した場合のOH濃度と火炎構造の変化について考察した。

その結果、過濃混合気のメタン火炎では、当量比が大きくなるにつれOH蛍光強度が小さくなり、数値シミュレーションにおいて得られたOH濃度の最大値と蛍光強度の間には、比較的良好な線形性が見られた。

一方、メタンに水素を添加した火炎において、メタン換算当量比一定の条件においては、水素割合が高いほど燃焼速度が低下し、蛍光強度は低下した。数値シミュレーションの結果から、水素割合が高いほど予混合気中の水素原子が減少するため、火炎におけるOHの生成・消費速度が低下し、これによりOH濃度および発熱速度が小さくなり、OH蛍光強度が減少したことが分かった。

総当量比一定の条件においては、水素割合が高いほど燃焼速度が増加し、OH濃度および発熱速度が大きくなるため、OH蛍光強度が増加した。水素を添加した火炎においても、蛍光強度の変化がOH濃度の変化と同様の傾向を示すため、OH蛍光強度とOH濃度が比例することを確認した。総当量比一定の条件においては燃焼速度の変化が発熱速度の変化に似た傾向を示したことから、メタンに水素を添加した場合の火炎についても、OH蛍光強度から燃焼速度と発熱速度の変化をある程度評価できることが分かった。

4. メタン-水素予混合火炎の二次元数値シミュレーション

4.1. 研究目的

本章では、ブンゼンバーナに形成されるメタン-水素と空気の層流予混合火炎を対象に、軸対称を仮定した二次元数値シミュレーションによって、火炎中の温度場や OH などの濃度場について検討した。2章および3章にて実施した平面一次元火炎の数値シミュレーションは、実験により検討した燃焼場とは異なり、周囲流および予混合火炎の周囲に形成される拡散火炎を考慮できない。実用燃焼器においては、これらの影響が存在するほか、燃焼用空気を多段階に分けて供給するような構造のバーナも存在しているため、予混合気の平面一次元火炎の数値シミュレーションのみでは検討が不十分であると考えられる。火炎の二次元数値シミュレーションを行うことで、これらの周囲流や拡散火炎の影響を検討することができるため、水素を添加した都市ガスを燃料として用いる実用燃焼器を今後開発してゆく上で、本研究で得られる知見が活用できる。得られた結果をもとに、燃料に水素を添加した場合の OH 濃度や発熱速度の変化について考察した。

4.2. 数値シミュレーションの計算領域と計算条件

実験で用いた内径が 14mm のブンゼンバーナを対象とし、燃料と空気の予混合気の流速などの条件を実験と同じにして数値シミュレーションを実施し、火炎中の OH 濃度等について考察を行った。2章および3章から、このバーナを用いた場合、ほぼ二次元軸対称の層流火炎が形成されることを確認している。

数値シミュレーションの計算領域および境界条件を Fig.4.1 に示す。半径方向を x 軸、鉛直方向を y 軸とする二次元軸対称の計算領域を用いた。バーナ出口中心を原点として $x = 0\text{mm} \sim 40\text{mm}$ 、 $y = -10\text{mm} \sim 40\text{mm}$ を計算領域とし、領域外端 ($x = 40\text{mm}$) は勾配ゼロの滑り壁面、領域上部の流出面 ($y = 40\text{mm}$) は自由流出境界とした。バーナリムにあたる部分の壁面の温度は 500K とした。格子点数を増加させた場合のシミュレーション結果との比較により、格子依存性がないことを確認している。

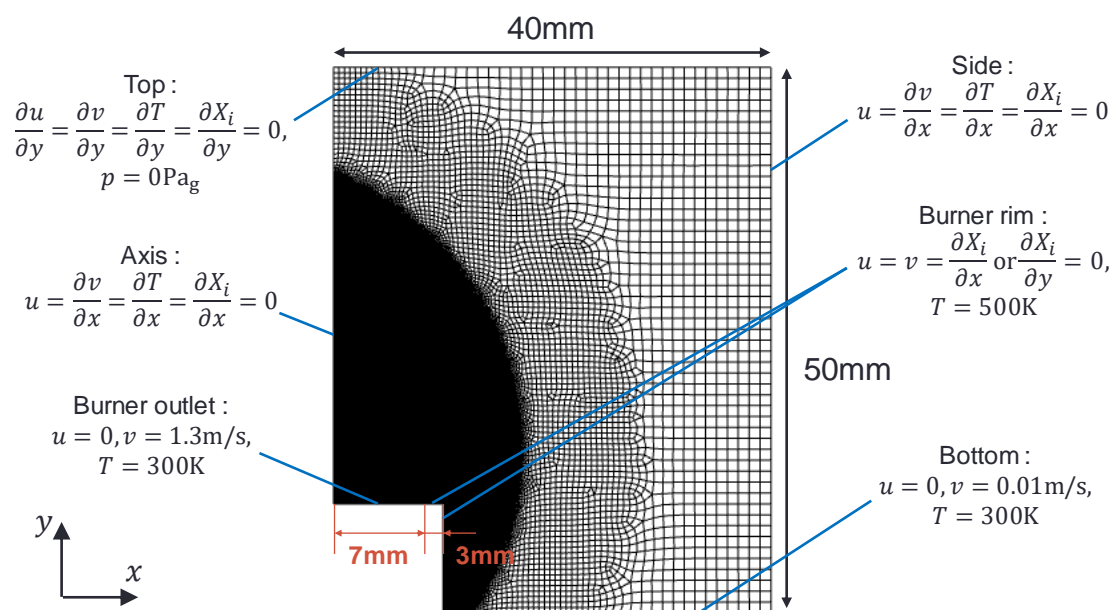


Fig.4.1 Numerical domain and boundary conditions

燃料にはメタンおよびメタンと水素の混合気を用い、燃料と空気の子混合気を計算領域下部のバーナ出口にあたる箇所から流出させた。実験と同様、数値シミュレーションでもバーナ出口平均流速を 1.3m/s に固定した。今回は、総当量比 ϕ_T を 1.0, 1.2, 1.4 に変化させ、燃料中の水素割合 a を 0, 10, 30% に変化させた場合の OH 濃度および発熱速度について検討した。また、周囲流として、バーナの外側（周辺部）から、流速 0.01m/s で 300K の空気を流出させた。

計算には 2 章および 3 章と同様に ANSYS Fluent を使用した。平面一次元火炎では化学反応機構に GRI-Mech 3.0 (53 化学種, 325 素反応式) を用いたが、二次元軸対称の火炎に GRI-Mech 3.0 を適用することは計算負荷の観点から現実的ではない。そこで本章では、GRI-Mech 3.0 と同様にメタン-空気系の燃焼解析に用いられ、より少ない化学種と反応の数でも火炎中の化学種の濃度分布が GRI-Mech 3.0 と定性的に良い一致を示す Skeletal 反応機構 (16 化学種, 25 素反応式) [76,77] を用いた。ただし、輸送係数については、GRI-Mech 3.0 に含まれるものを使用した。Skeletal 反応機構で用いられる化学種および素反応式を Table 4.1 に示す。ここで、Table 4.1(b)において、 A は反応速度定数における頻度因子、 β は温度の次数、 E_0 は活性化エネルギーである。

Table 4.1 Skeletal reaction mechanism

(a) Chemical species

CH ₄	O ₂	H ₂ O	CO ₂	H	O	OH	HO ₂
H ₂	CO	H ₂ O ₂	HCO	CH ₂ O	CH ₃	CH ₃ O	N ₂

(b) Elementary reactions

	Reaction	<i>A</i>	<i>β</i>	<i>E</i> ₀
1f	H+O ₂ →OH+O	2.000E+14	0.000	16800
1b	OH+O→H+O ₂	1.575E+13	0.000	690
2f	O+H ₂ →OH+H	1.800E+10	1.000	8826
2b	OH+H→O+H ₂	8.000E+09	1.000	6760
3f	H ₂ +OH→H ₂ O+H	1.170E+09	1.300	3626
3b	H ₂ O+H→H ₂ +OH	5.090E+09	1.300	18588
4f	OH+OH→O+H ₂ O	6.000E+08	1.300	0
4b	O+H ₂ O→OH+OH	5.900E+09	1.300	17029
5	H+O ₂ +M→HO ₂ +M	2.300E+18	-0.800	0
6	H+HO ₂ →OH+OH	1.500E+14	0.000	1004
7	H+HO ₂ →H ₂ +O ₂	2.500E+13	0.000	700
8	OH+HO ₂ →H ₂ O+O ₂	2.000E+13	0.000	1000
9f	CO+OH→CO ₂ +H	1.510E+07	1.300	-758
9b	CO ₂ +H→CO+OH	1.570E+09	1.300	22337
10f	CH ₄ +(M)→CH ₃ +H+(M)	6.300E+14	0.000	104000
10b	CH ₃ +H+(M)→CH ₄ +(M)	5.200E+12	0.000	-1310
11f	CH ₄ +H→CH ₃ +H ₂	2.200E+04	3.000	8750
11b	CH ₃ +H ₂ →CH ₄ +H	9.570E+02	3.000	8750
12f	CH ₄ +OH→CH ₃ +H ₂ O	1.600E+06	2.100	2460
12b	CH ₃ +H ₂ O→CH ₄ +OH	3.020E+05	2.100	17422
13	CH ₃ +O→CH ₂ O+H	6.800E+13	0.000	0
14	CH ₂ O+H→HCO+H ₂	2.500E+13	0.000	3991
15	CH ₂ O+OH→HCO+H ₂ O	3.000E+13	0.000	1195
16	HCO+H→CO+H ₂	4.000E+13	0.000	0
17	HCO+M→CO+H+M	1.600E+14	0.000	14700
18	CH ₃ +O ₂ →CH ₃ O+O	7.000E+12	0.000	25652
19	CH ₃ O+H→CH ₂ O+H ₂	2.000E+13	0.000	0
20	CH ₃ O+M→CH ₂ O+H+M	2.400E+13	0.000	28812
21	HO ₂ +HO ₂ →H ₂ O ₂ +O ₂	2.000E+12	0.000	0
22f	H ₂ O ₂ +M→OH+OH+M	1.300E+17	0.000	45500
22b	OH+OH+M→H ₂ O ₂ +M	9.800E+14	0.000	-5070
23f	H ₂ O ₂ +OH→H ₂ O+HO ₂	1.000E+13	0.000	1800
23b	H ₂ O+HO ₂ →H ₂ O ₂ +OH	2.860E+13	0.000	32790
24	OH+H+M→H ₂ O+M	2.200E+22	-2.000	0
25	H+H+M→H ₂ +M	1.800E+18	-1.000	0

4.3. 数値シミュレーションの結果

まず、水素を添加しないメタン火炎の結果を示す。 $a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$ の条件における主な組成の濃度分布を Fig.4.2 に、温度分布および発熱速度分布について Fig.4.3 に示す。これらによると、バーナ出口から噴射された反応物であるメタンと酸素の濃度が次第に低下し、これらが燃焼する過程で一酸化炭素や水素が生成される。その後、最終的な生成物である二酸化炭素や水（水蒸気）が生成されるといういわゆる予混合火炎の構造が再現できていることが分かる。また、火炎面の位置において発熱速度が最大となり、その下流側で高温の既燃ガスとなっている。

また、同条件における火炎面付近の主な組成の濃度分布について、2章および3章の平面一次元火炎における結果との比較を Fig.4.4 に示す。ここでは、発熱速度が最大となる位置を $x = 0\text{mm}$ としている。また、Fig.4.4(b)の二次元軸対称火炎の結果については、 $y = 10\text{mm}$ における分布を示している。ここから、予混合火炎における組成の分布はほぼ同一であるが、下流側 ($x > 5\text{mm}$) の分布については変化していることが分かる。これらは一次元火炎には存在しない周囲流や拡散火炎の影響によるものであり、二次元軸対称火炎のシミュレーションにおいては、これらの影響についても評価できる。

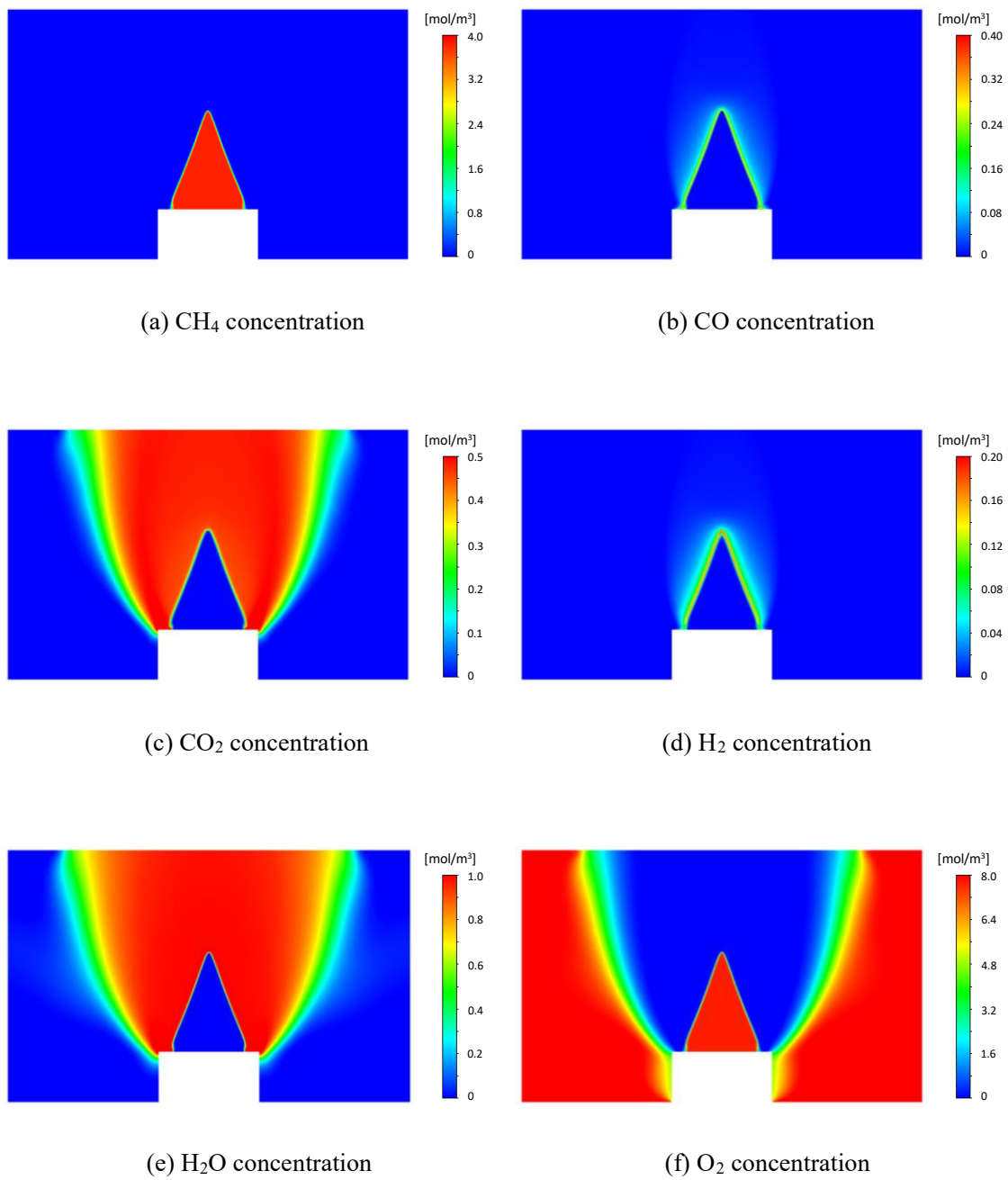
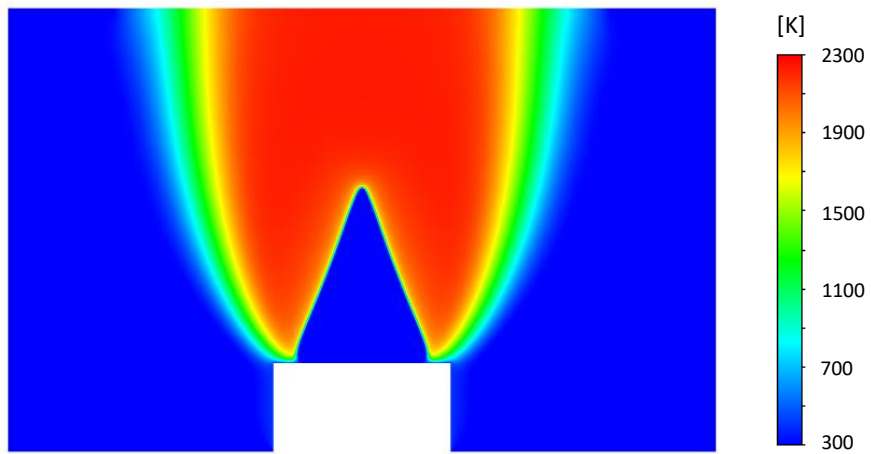
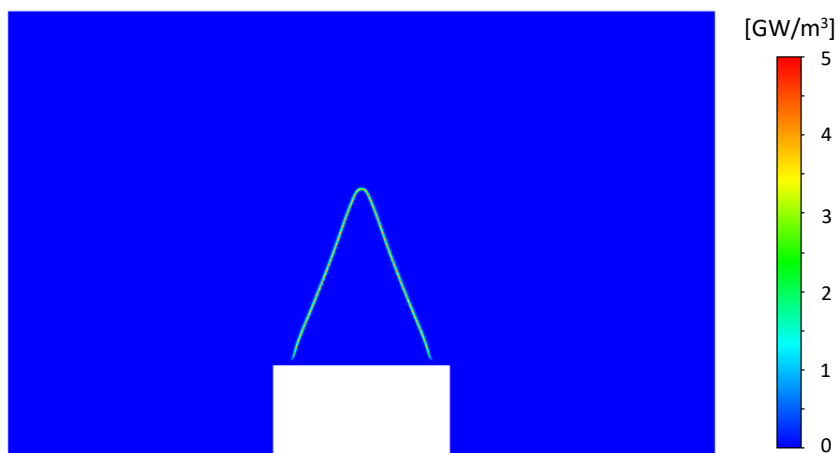


Fig.4.2 Simulation results of methane flame ($a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$)

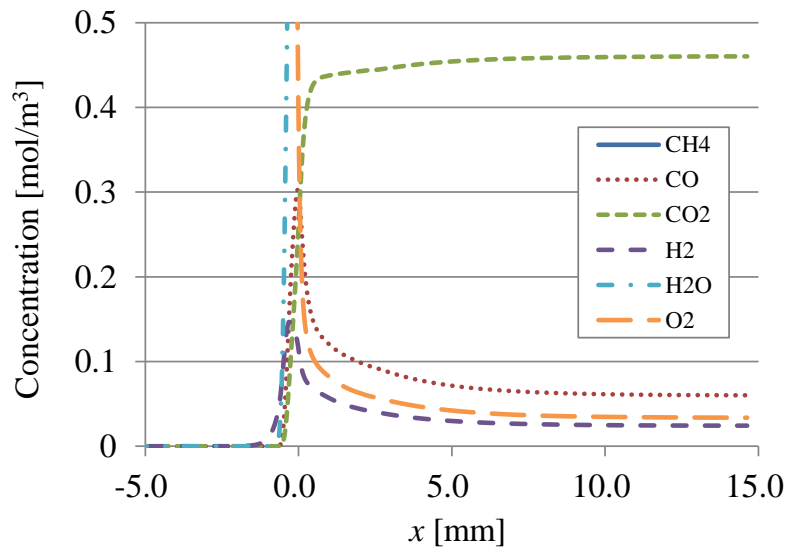


(a) Temperature

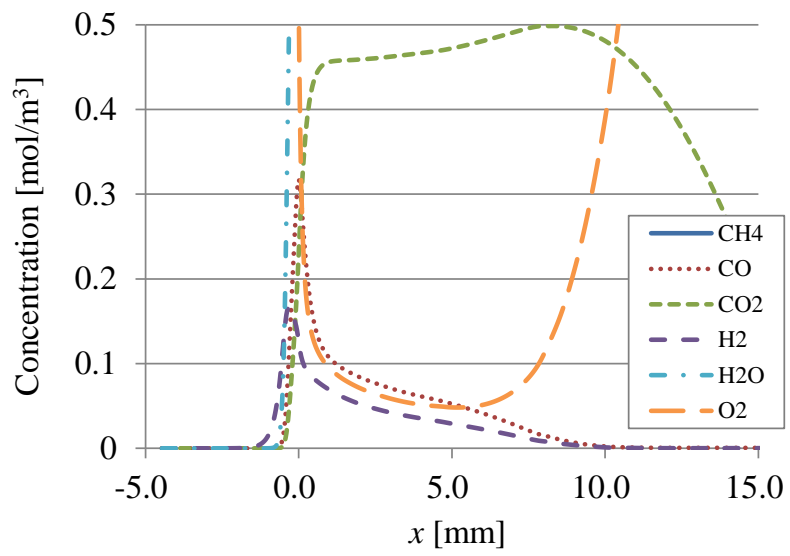


(b) Heat release rate

Fig.4.3 Simulation results of methane flame ($a = 0\%$, $\phi_{\text{CH}_4} = 1.0$)



(a) Planer 1D simulation



(b) 2D axisymmetric simulation

Fig.4.4 Concentration distribution near the flame front ($a = 0\%$, $\phi_{CH_4} = 1.0$)

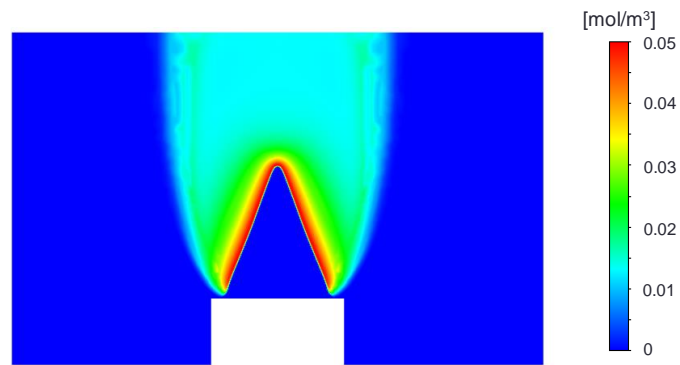
次に、水素割合 a を変化させた場合の OH 濃度場を比較した。数値シミュレーションにより得られた OH 濃度分布を Fig.4.5 に示す。総当量比 ϕ_T を 1.0 に固定し、燃料中の水素割合を 0, 10, 30%としたときの結果である。2章および3章で説明した実験結果と同様に、水素割合が大きくなるにつれ燃焼速度が増加して火炎が短くなっており、数値シミュレーションにより実際の火炎を再現できていると言える。OH 濃度の分布については、火炎面付近で最大値を取り、下流側に向かって濃度が低下してゆく様子が見られた。

一方、総当量比 ϕ_T が 1.2 および 1.4 の条件の結果を Fig.4.6 と Fig.4.7 に示す。総当量比が 1.0 より大きい場合は燃料が過剰の条件であり、内炎で消費されなかった燃料が周囲空気中の酸素と反応し、内炎の周囲に外炎が生じているものとする。式(4.1)によって計算される Flame index[78]により、予混合火炎と拡散火炎を判定することができる。ここで、 Y_F および Y_O は燃料および酸化剤の質量分率である。

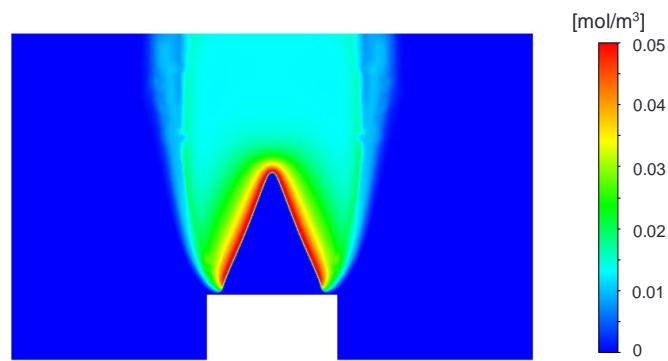
$$G_{FO} = \nabla Y_F \cdot \nabla Y_O \quad (4.1)$$

この値が正の時、すなわち燃料の濃度勾配と酸化剤の濃度勾配の正負が同一符号なので予混合火炎であり、逆に負の場合にはこれらの勾配が異符号なので拡散火炎であることが知られている。数値シミュレーションの結果において、内炎は $G_{FO} > 0$ であったことからメタン（水素を添加した場合には水素を含む）を燃料とした予混合火炎であり、一方外炎は $G_{FO} < 0$ であったことからメタンが分解して生成した水素や一酸化炭素を燃料とした拡散火炎が生成されていた。ここでも水素割合 a が大きくなるにつれ、予混合火炎は短くなる傾向を示しているが、拡散火炎については、その OH 濃度分布の傾向に大きな変化は見られなかった。

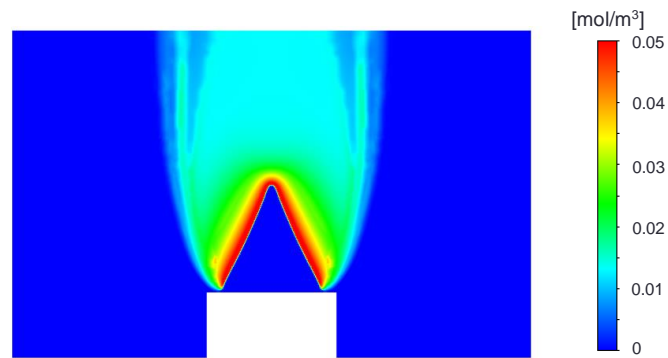
また、二次元軸対称火炎の数値シミュレーションにおける予混合火炎の燃焼速度および、2章および3章にて得られた燃焼速度を比較した。その結果を Fig.4.8 に示すが、全体的に数値シミュレーションの方が燃焼速度の値が大きくなっている。これは今回使用した Skeletal 反応機構において、 C_2 以上の化学種が含まれていない影響により、過濃側において燃焼速度が過大に評価されていることによるものとする。



(a) $a = 0\%$

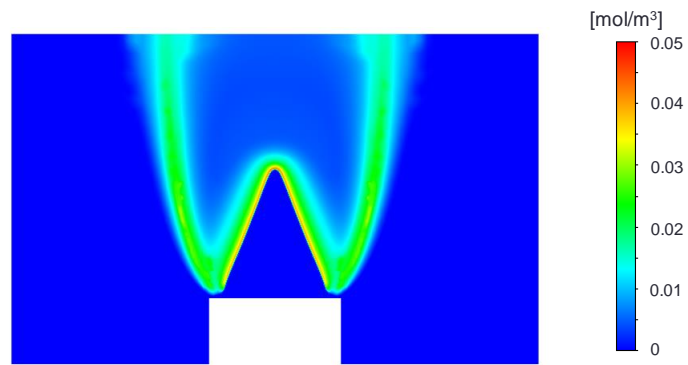


(b) $a = 10\%$

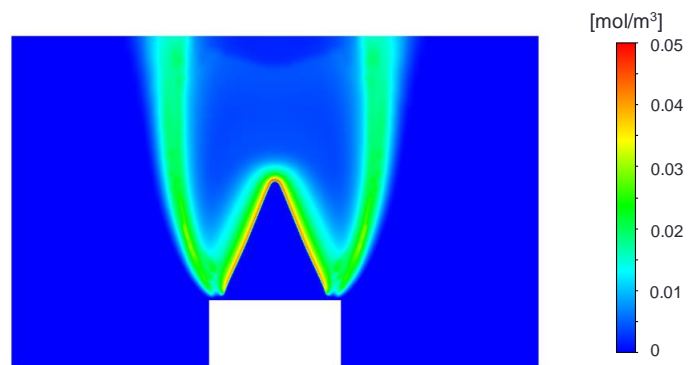


(c) $a = 30\%$

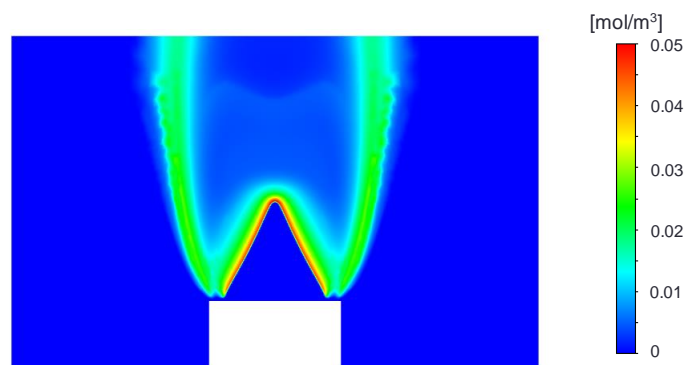
Fig.4.5 Simulation result of OH concentration distribution ($\phi_T = 1.0$)



(a) $a = 0\%$

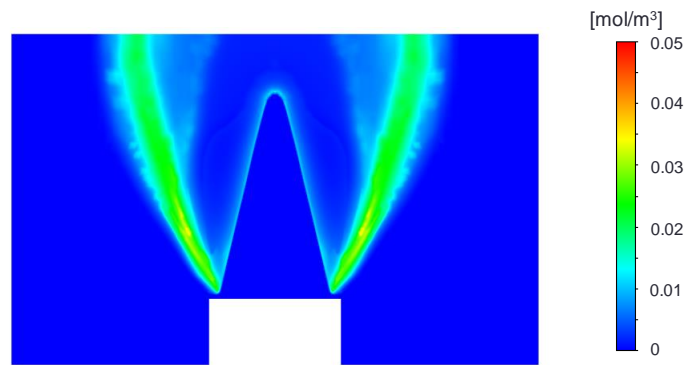


(b) $a = 10\%$

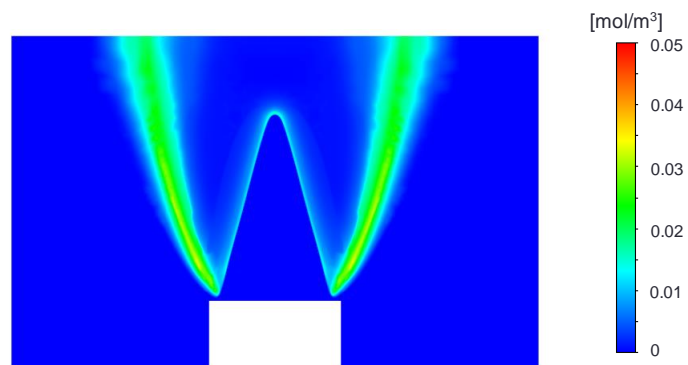


(c) $a = 30\%$

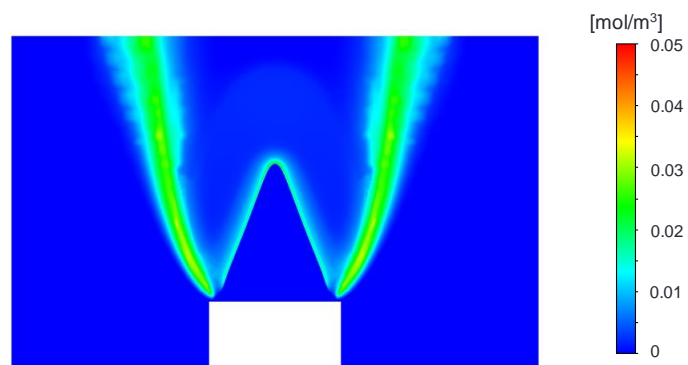
Fig.4.6 Simulation result of OH concentration distribution ($\phi_T = 1.2$)



(a) $a = 0\%$



(b) $a = 10\%$



(c) $a = 30\%$

Fig.4.7 Simulation result of OH concentration distribution ($\phi_T = 1.4$)

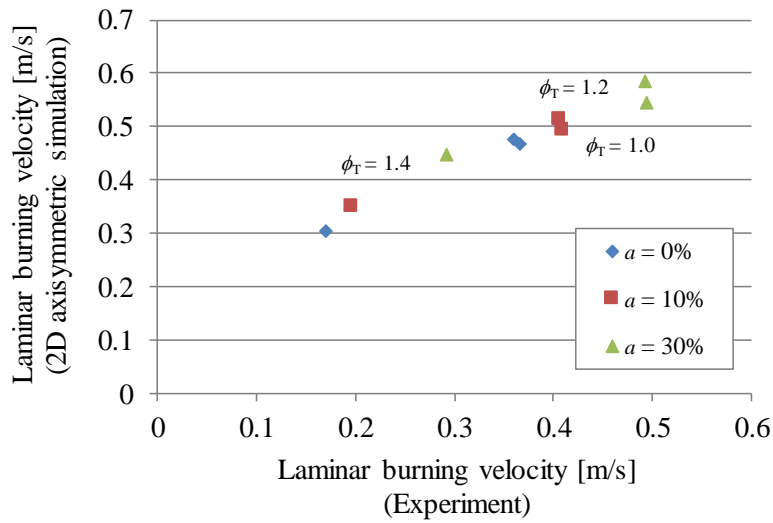


Fig.4.8 Comparison of laminar burning velocity

4.4. 考察

4.4.1. OH 濃度および発熱速度

バーナ出口からの高さ $y = 10\text{mm}$ における OH 濃度分布を Fig.4.9 に示す. 予混合火炎 ($x = 3 \sim 6\text{mm}$ 付近) においては, いずれの総当量比 ϕ_T においても, 水素割合 a が増加するにつれて OH 濃度は増加する傾向が見られた. ここで, OH 濃度のピーク位置が内側に移動しているのは, 燃焼速度の増加により火炎高さが小さくなるため, 同一の高さで比較した場合, 火炎面が内側に移動していることによるものである. その一方で, Fig.4.9(b)および Fig.4.9(c)に示す, 総当量比 ϕ_T が 1.2 および 1.4 の条件において生じる拡散火炎 ($x = 13\text{mm}$ 付近) においては, いずれの総当量比においても, 水素割合の変化による OH 濃度の変化は小さく, ピークの位置もほとんど変化しなかった.

この結果について考察するため, 各素反応における OH の生成速度について検討することにした. 一例として, 総当量比 $\phi_T = 1.2$ の $y = 10\text{mm}$ における OH の生成速度の半径方向分布を Fig.4.10 に示す. この結果から, 水素割合の増加に伴い, 素反応 R1 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$, 3章で使用した GRI-Mech 3.0 における R38 と同一の反応式) や, 素反応 R2 ($\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$) により, OH の生成速度が増加していることが分かる. すなわち, これらの反応により予混合火炎中の OH 濃度が増加することが分かった. これは, 2章および3章にて実施した平面一次元火炎による数値シミュレーションの結果と一致している. 拡散火炎においては, 素反応 R3 ($\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, GRI-Mech 3.0 における R84 と同一の反応式) による OH 生

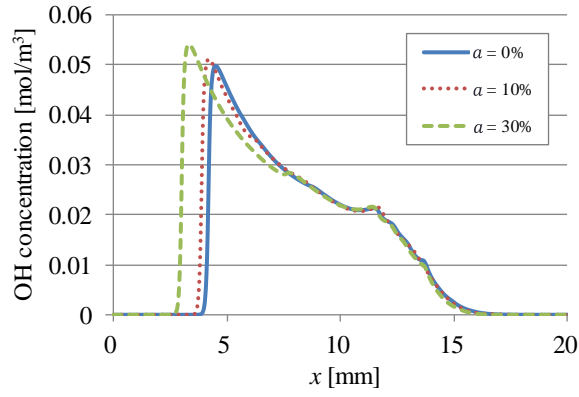
成が見られるものの、生成速度としては予混合火炎よりも小さく、水素添加の影響は小さいという結果となった。

また、バーナ出口からの高さ $y = 10\text{mm}$ における発熱速度の分布を Fig.4.11 に示す。 $x = 3 \sim 6\text{mm}$ 付近に形成されている予混合火炎では、いずれの総当量比 ϕ_T においても、水素割合 a が増加するにつれて発熱速度は増加する傾向を示した。ただし、OH 濃度と同様、水素割合を増加させると発熱速度のピーク位置が内側に移動していた。一方で、拡散火炎においては、いずれの条件においても発熱速度は非常に小さいという結果となった。

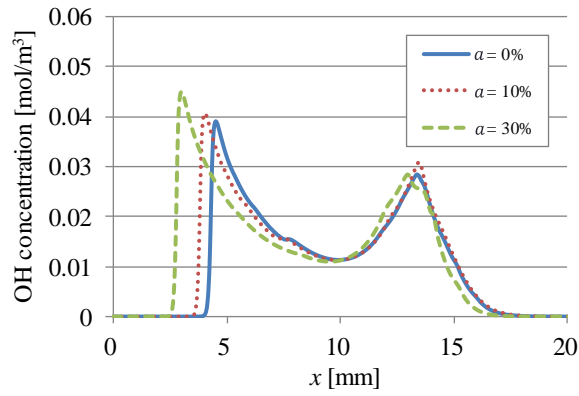
この結果について考察するため、各素反応における発熱速度について確認した。一例として、総当量比 $\phi_T = 1.2$ の $y = 10\text{mm}$ における発熱速度の半径方向分布を Fig.4.12 に示す。この結果から、水素割合の増加に伴う予混合火炎中の OH 濃度の上昇により、主に素反応 R3 ($\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$) により、発熱速度が増加していることが分かる。拡散火炎においては、大きく発熱する反応が生じておらず、発熱速度は予混合火炎よりも小さく、水素添加の影響も小さいという結果となった。

さらに、水素割合 a と予混合火炎中の OH 濃度および発熱速度の最大値の関係を Fig.4.13 に示す。総当量比を一定とした条件においては、水素割合が大きくなるにつれ、予混合火炎中の OH 濃度および発熱速度は大きくなる傾向を示すが、総当量比の大きい条件の方が、水素添加の OH 濃度や発熱速度の変化への影響が大きいことが分かる。

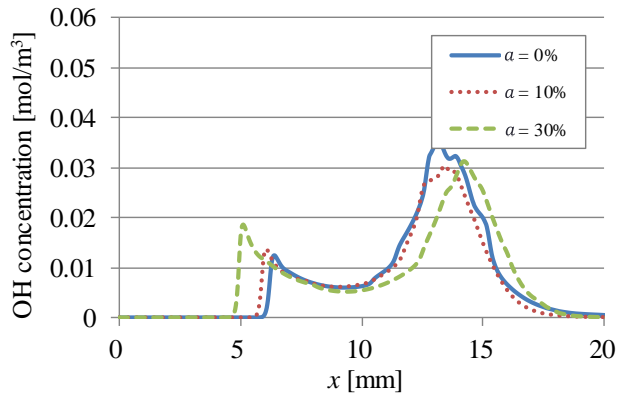
この理由を考察するため、水素を添加したときの水素の濃度分布を調べることにした。水素濃度の半径方向分布を Fig.4.14 に示す。水素を添加しない条件である $a = 0\%$ の場合でも、予混合火炎より下流側（既燃ガス側）に水素が存在していることから、予混合火炎でメタンが燃焼することにより水素が生成されていることが分かる。水素を添加した条件においても、下流側の水素濃度は $a = 0\%$ の場合とほぼ同等であることから、この領域における水素はメタンから生成された水素であり、燃料中の水素については、そのほとんどが予混合火炎において反応・消費されているものとする。一方、予混合火炎の周囲に存在する拡散火炎（外炎）では、水素を添加した場合でも燃焼ガス中のガス組成はほとんど変化しないことを確認した。以上より、拡散火炎に及ぼす水素添加の影響は小さいと考える。



(a) $\phi_{\Gamma} = 1.0$

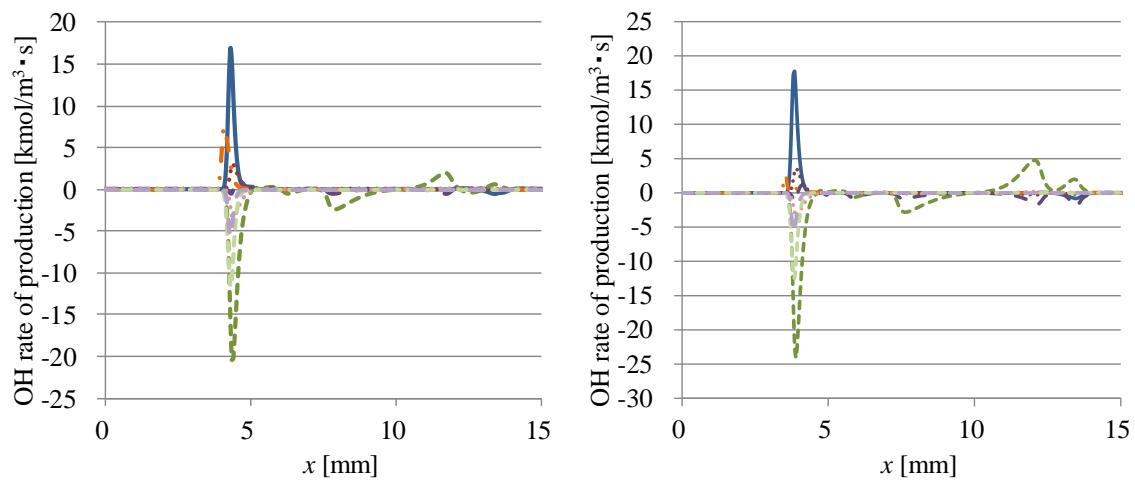


(b) $\phi_{\Gamma} = 1.2$



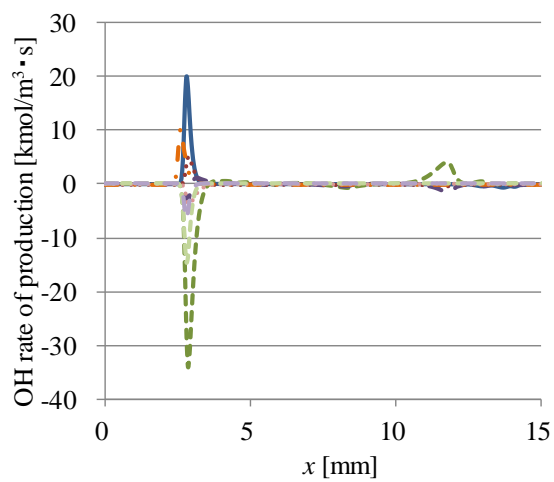
(c) $\phi_{\Gamma} = 1.4$

Fig.4.9 OH concentration distribution at $y = 10\text{mm}$



(a) $a = 0\%$

(b) $a = 10\%$



(c) $a = 30\%$

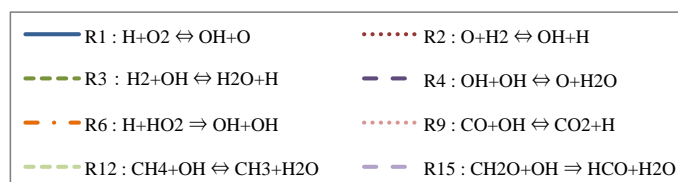
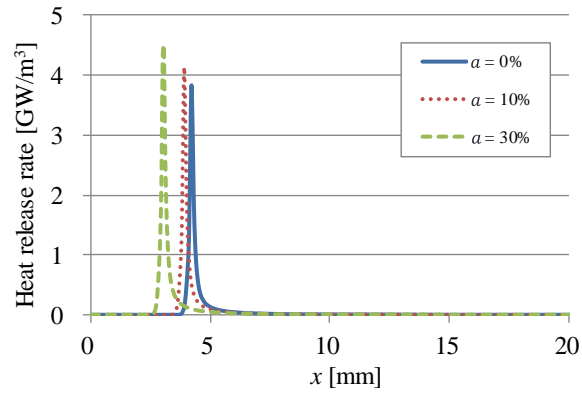
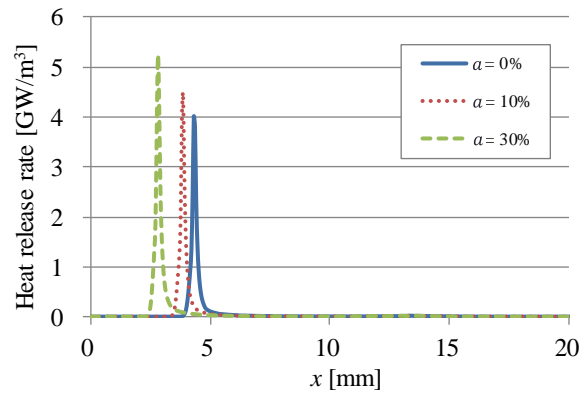


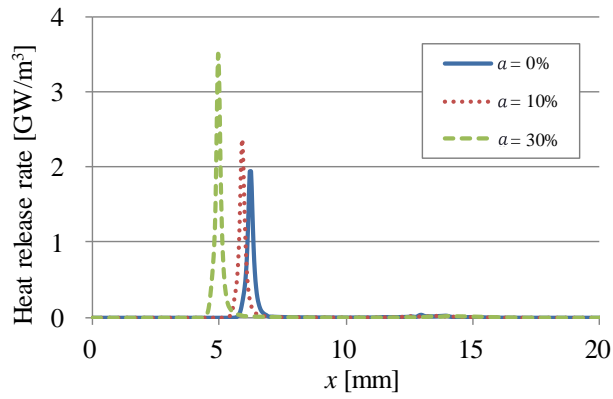
Fig.4.10 OH production rate at $y = 10\text{mm}$ ($\phi_{\Gamma} = 1.2$)



(a) $\phi_{\Gamma} = 1.0$

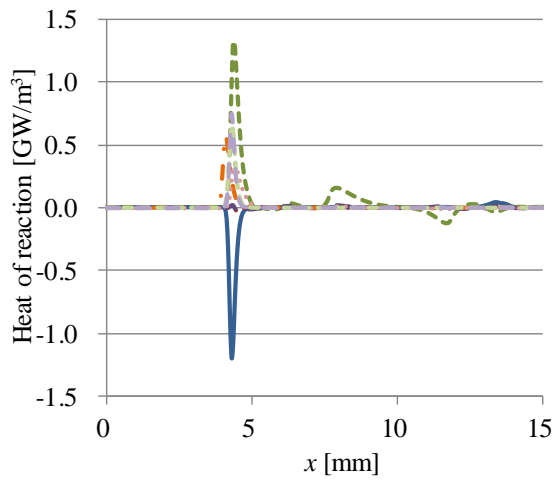


(b) $\phi_{\Gamma} = 1.2$

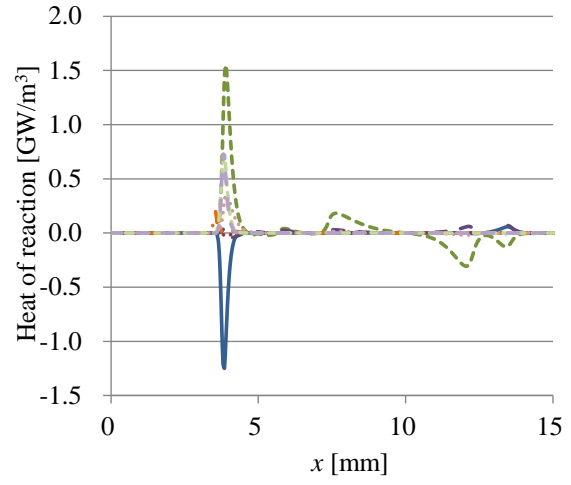


(c) $\phi_{\Gamma} = 1.4$

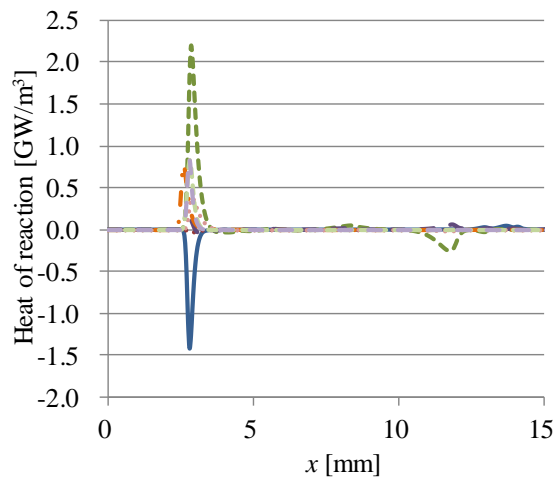
Fig.4.11 Heat release rate distribution at $y=10\text{mm}$



(a) $a = 0\%$



(b) $a = 10\%$



(c) $a = 30\%$

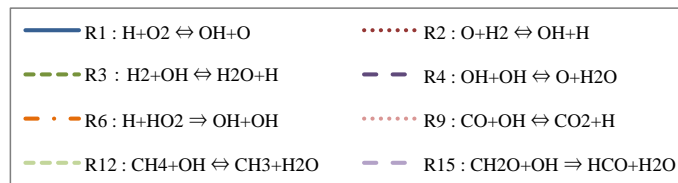
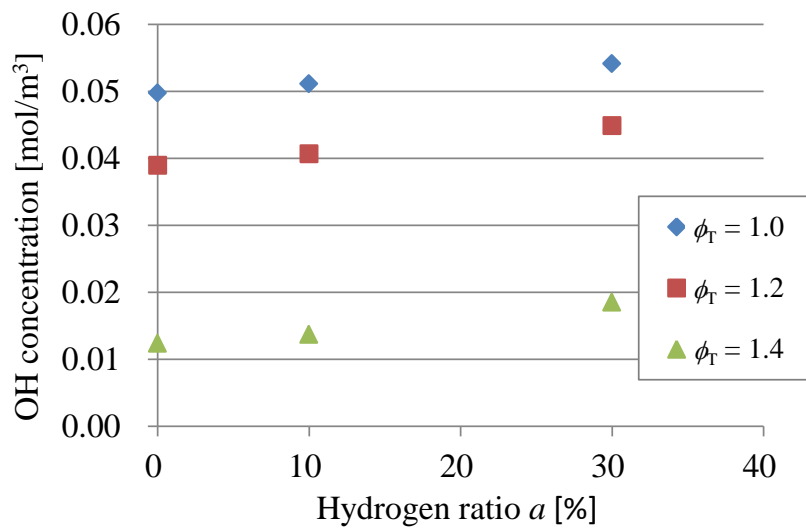
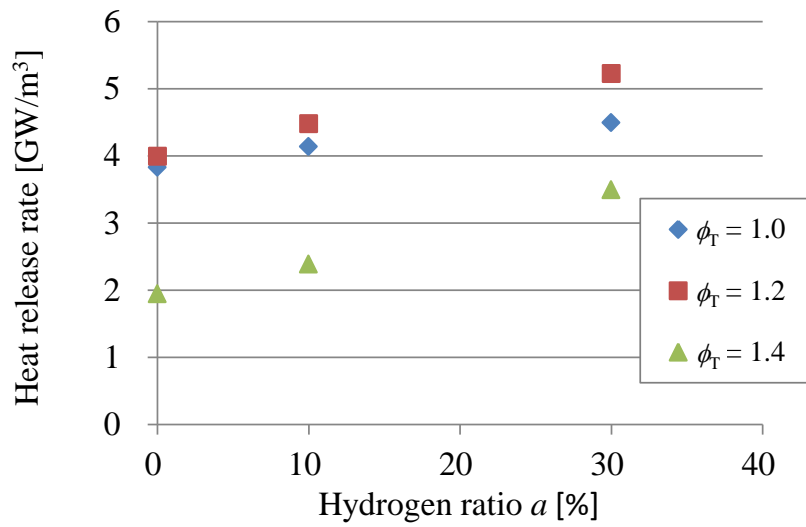


Fig.4.12 Heat release rate at $y = 10\text{mm}$ ($\phi_{\Gamma} = 1.2$)

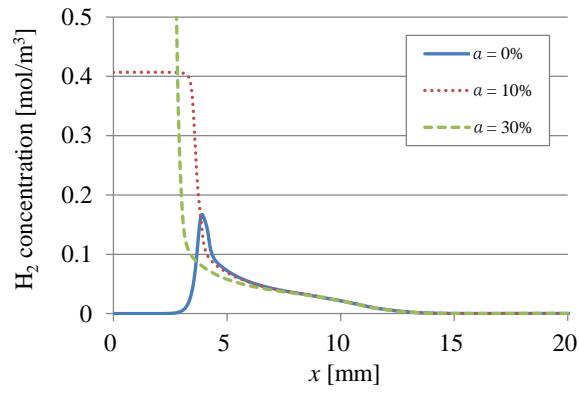


(a) Change in OH concentration

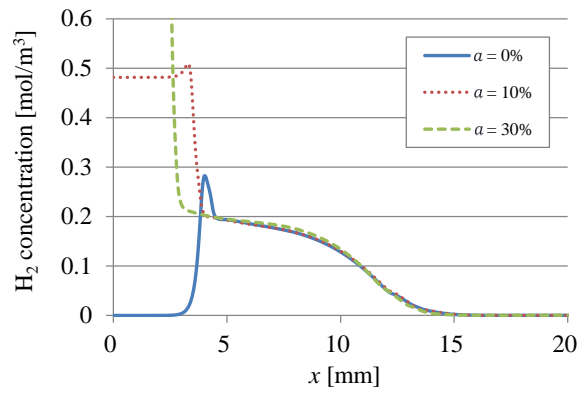


(b) Change in heat release rate

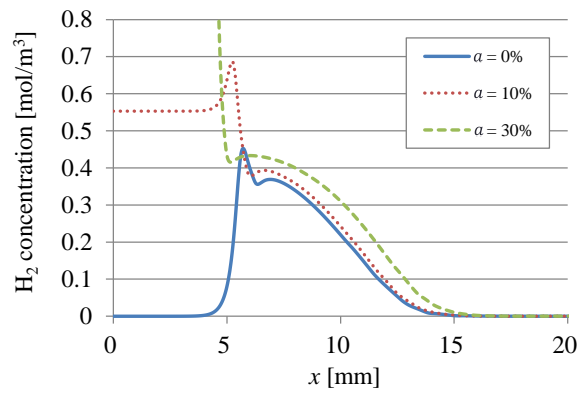
Fig.4.13 Relationship between hydrogen ratio and OH concentration or heat release rate



(a) $\phi_{\Gamma} = 1.0$



(b) $\phi_{\Gamma} = 1.2$

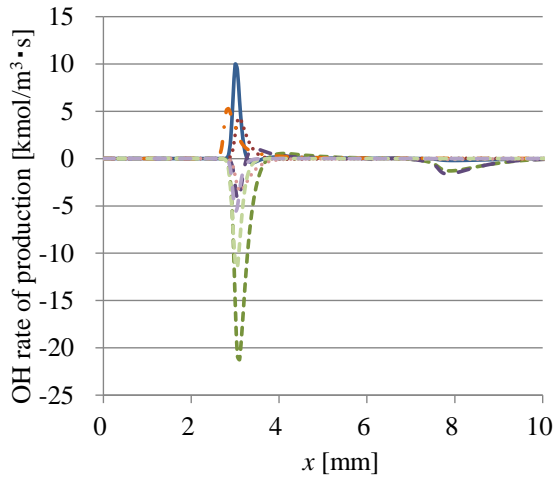


(c) $\phi_{\Gamma} = 1.4$

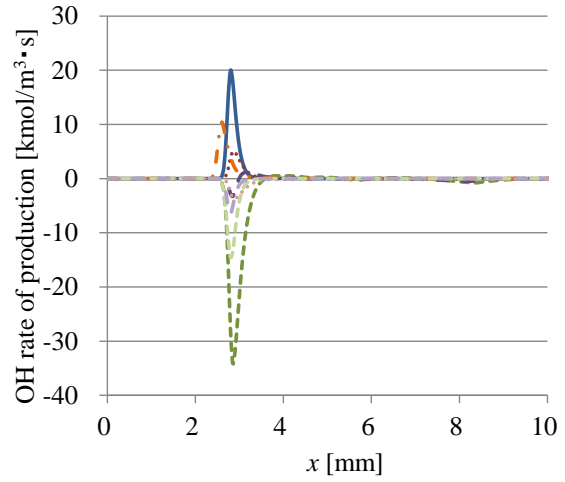
Fig.4.14 Hydrogen concentration at $y = 10\text{mm}$

また、総当量比が大きいほど、予混合気中の酸素の量は少なくなるため、予混合火炎において反応できる燃料の量も少なくなる。予混合火炎において水素がメタンよりも優先的に反応しているとすると、総当量比が大きいほど、予混合火炎において反応できるメタンの量が減ることになる。ここで、水素割合 $a=30\%$ の $y=10\text{mm}$ における OH の生成速度の半径方向分布を Fig.4.15 に示す。この結果から、総当量比の増加に伴い、水素を消費する素反応 R3 ($\text{H}_2+\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{H}$) に対して、メタンを消費する素反応 R12 ($\text{CH}_4+\text{OH}\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$) の割合が小さくなっていることが分かる。以上より、総当量比が大きいほど、予混合火炎で反応する水素の割合が増加するため、水素添加が予混合火炎中の OH 濃度や発熱速度に及ぼす影響が大きくなったと考える。

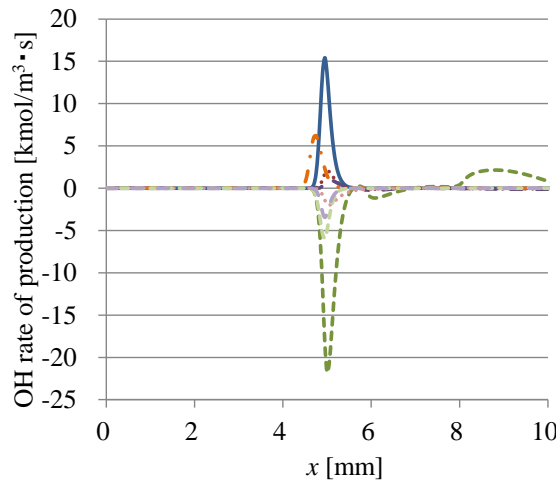
実用燃焼器においても、燃焼用空気を多段階に分けて供給することにより、火炎温度を低下させて窒素酸化物の発生を抑制するような構造の都市ガスバーナ等が存在している。このような機器においては、多段階で空気を供給している一方、燃料については全量を一段目に供給するため、一段目の燃焼部においては総当量比が大きい条件となる。よって、燃料に水素を添加した場合に、上記の通りその影響が大きく現れるため、都市ガスを使用した場合と比較して想定以上に燃焼速度や発熱速度が上昇し、逆火やバーナ部材の過熱が発生するといった問題が生じる可能性がある。したがって、水素を添加した都市ガスを燃料として用いる実用燃焼器を今後開発してゆく上で、本研究で得られた知見を活用できるものと考えている。



(a) $\phi_T = 1.0$



(b) $\phi_T = 1.2$



(c) $\phi_T = 1.4$

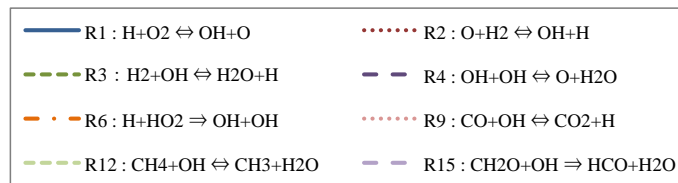


Fig.4.15 OH production rate at $y = 10\text{mm}$ ($a = 30\%$)

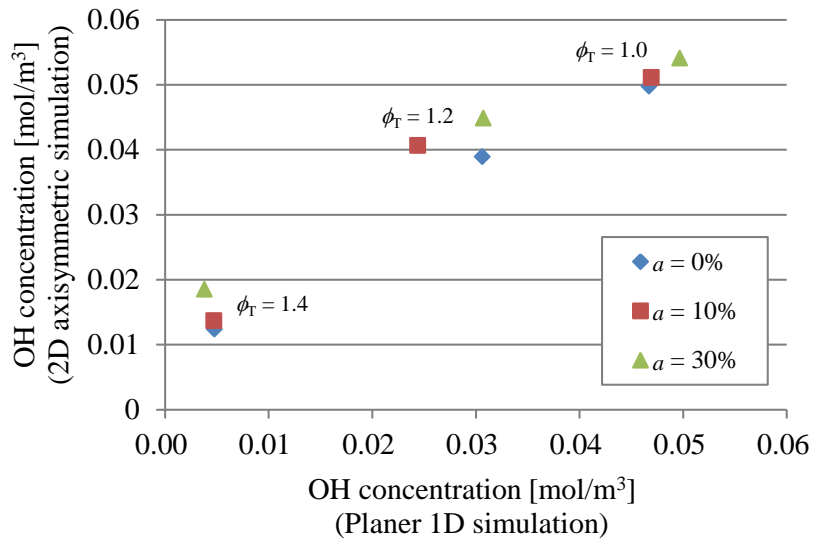
4.4.2. OH 濃度と OH 蛍光強度および燃焼速度・発熱速度との関係

二次元軸対称火炎の数値シミュレーションにおける予混合火炎の OH 濃度の最大値および、2 章および 3 章にて得られた平面一次元火炎の数値シミュレーションにおける OH 濃度の最大値を比較した。その結果を Fig.4.16 に示す。Fig.4.16(a)より、二次元軸対称の火炎においても、OH 濃度は平面一次元火炎の場合と同様の傾向を示すこと分かる。また、Fig.4.16(b)より、全体的に二次元軸対称火炎の方が OH 濃度の値が大きくなっている。これは内炎である予混合火炎（一次火炎）の周囲に外炎である拡散火炎（二次火炎）が形成された影響である。OH 濃度場には拡散火炎の存在に起因する OH 濃度のピークが現れるが、予混合火炎の周囲に拡散火炎が存在すると予混合火炎の OH が周囲に拡散して減少する効果が抑制される。この結果、二次元軸対称火炎のシミュレーションで再現される OH 濃度が平面一元火炎の OH 濃度より高くなる。

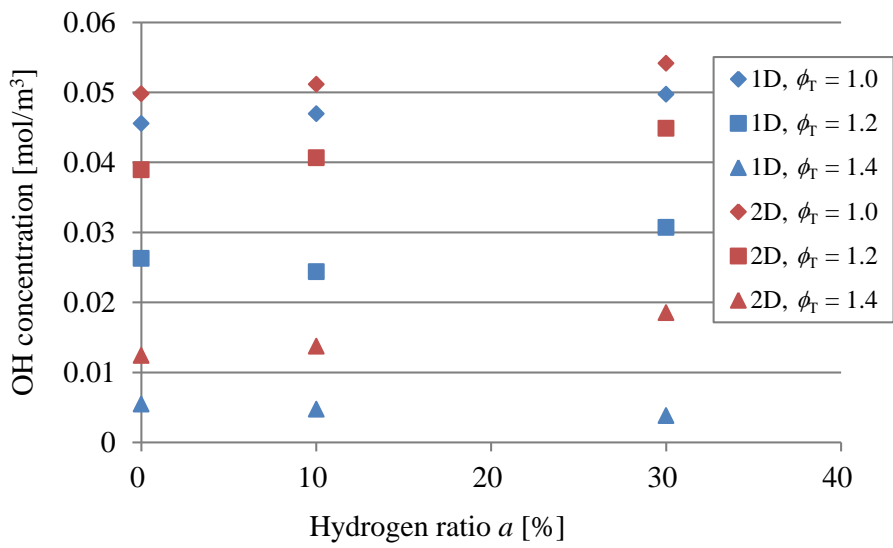
次に、二次元軸対称火炎の数値シミュレーションにおける予混合火炎の OH 濃度の最大値および、3 章にて取得した OH 蛍光強度との関係について検討した結果を Fig.4.17 に示す。既に説明した通り、OH 濃度の値が平面一次元火炎の場合と異なるため、Fig.3.11 とは若干異なる関係性を示すものの、メタン火炎およびメタン-水素火炎における OH 濃度と OH 蛍光強度の関係はほぼ同一線上にあった。したがって、メタン-水素火炎においても、メタン火炎と同様に OH 蛍光強度の値から OH 濃度を議論できるものとする。

さらに、二次元軸対称火炎の数値シミュレーションにおける予混合火炎の OH 濃度の最大値と、角度法[70]によって求めた燃焼速度との関係を Fig.4.18 に示す。Fig.3.11 と同様に、同一の OH 濃度であっても、水素割合が大きいほど燃焼速度は大きくなるという結果となった。

また、二次元軸対称火炎の数値シミュレーションにおける予混合火炎の発熱速度の最大値と角度法によって求めた燃焼速度との関係を Fig.4.19 に示す。これらの値はほぼ同一直線上にあると言えるため、3 章の結果と同様に、総当量比一定の条件においては、燃焼速度から予混合火炎における発熱速度を推定できるものとする。



(a) Correlation diagram



(b) Dependence on hydrogen ratio

Fig.4.16 Comparison to OH concentration of planer 1D simulation

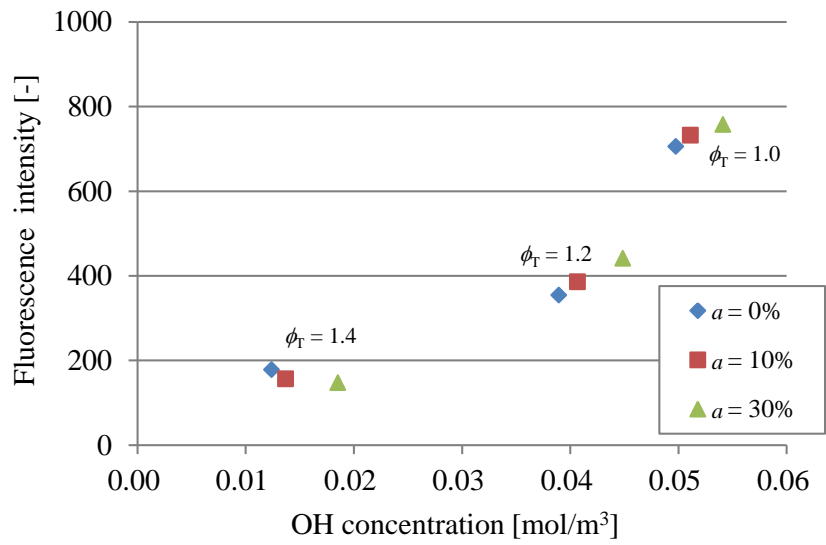


Fig.4.17 Relationship between OH concentration and fluorescence intensity

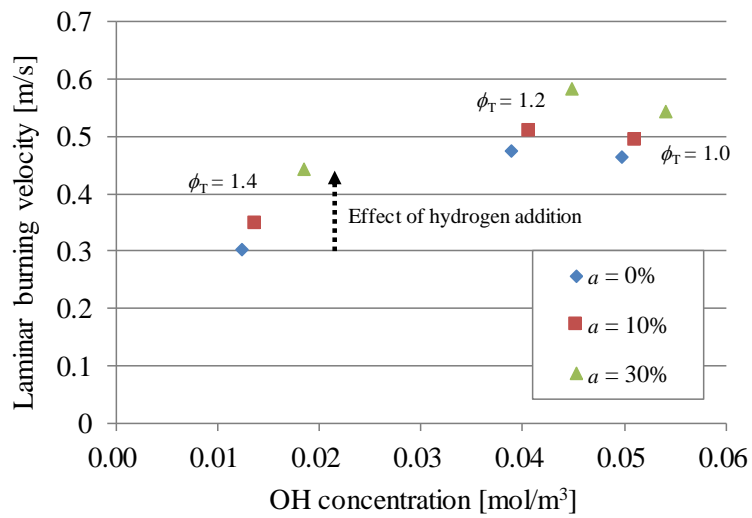


Fig.4.18 Relationship between OH concentration and laminar burning velocity

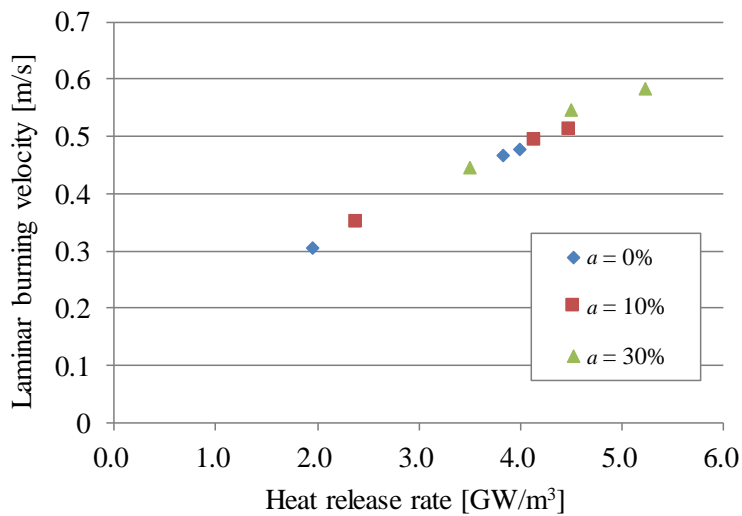


Fig.4.19 Relationship between heat release rate and laminar burning velocity

4.5. まとめ

メタン-水素と空気の子混合火炎を対象に、軸対称を仮定した二次元数値シミュレーションにより、燃料に水素を添加した場合の OH 濃度や発熱速度の変化について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

予混合気中の水素割合の増加に伴い、素反応 R1 ($\text{H}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{O}$) および素反応 R2 ($\text{O}+\text{H}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{H}$) により OH の生成速度が増加する。その結果、予混合火炎中の OH 濃度の上昇により、主に素反応 R3 ($\text{H}_2+\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{H}$) により、発熱速度が増加する。拡散火炎においては、素反応 R3 による OH 生成が見られるものの、水素割合が増加しても OH 生成速度や発熱速度はほとんど変化しない。

燃料中の水素については、そのほとんどが予混合火炎において反応・消費しているものと考えられ、水素を添加した場合においても予混合火炎より下流側の領域における組成への影響は小さい。反応速度は水素よりメタンの方が遅いため、総当量比が大きいほど予混合火炎において反応できるメタンの量が減り、逆に反応する水素の量は増加するため、水素添加による OH 濃度や発熱速度の変化への影響が大きくなる。

また、予混合火炎の OH 濃度の最大値と 3 章で示した OH 蛍光強度との関係について検討した結果、メタン火炎およびメタン-水素火炎における OH 濃度と OH 蛍光強度の関係はほぼ同一線上にあり、メタン-水素火炎においても、メタン火炎と同様に OH 蛍光強度をもとに OH 濃度変化を議論できることを確認した。ただし、同一の OH 濃度であっても水素

割合が大きいほど燃焼速度は大きくなったが、発熱速度と燃焼速度の関係についてはほぼ同一直線上にあったことから、総当量比一定の条件においては、燃焼速度から発熱速度を予測できるという実験結果と同じ結論が得られた。

5. 結論

地球温暖化の抑制に向けて脱炭素化に関する取り組みが加速している中、水素の利用が注目されている。再生可能エネルギーを利用して水素を製造する場合の需要に対する不足を補うため、炭化水素系の燃料に水素を添加して使用することが検討されているが、このような混合燃料の燃焼機器への適用に際して、その火炎の特性についての理解が必要とされる。

そこで本論文では、水素が含まれる炭化水素燃料の燃焼特性とその挙動の把握を目的に、ブンゼンバーナにおけるメタンおよびメタン-水素の予混合火炎を対象として、OHの自発光強度・蛍光強度の計測および火炎の数値シミュレーションにより、燃料組成と火炎中のOHラジカルや燃焼速度・発熱速度との関係について検討した。以下に、得られた結果について示す。

(1) メタン-水素予混合火炎のOH自発光強度と燃焼速度

ブンゼンバーナに形成される火炎（ブンゼン火炎）の自発光計測により、メタン火炎およびメタン-水素火炎のOH自発光強度について検討した。自発光強度は光路に沿って積分された値であるため、その影響を受けにくい測定位置を選ぶ必要がある。火炎中心部のOH自発光強度は、火炎端部の自発光強度と比較して測定位置への依存性が小さいことが分かった。また、中心波長307nmのフィルタによって得られた自発光強度が、中心波長が異なる他のフィルタにより得られる自発光強度よりも大きい値を示した。

そこで、中心波長307nmのフィルタを用いて火炎中心部のOH自発光強度を求め、水素添加の影響について検討した。その結果、メタン-水素火炎のOH自発光強度はOH濃度ではなく、励起されたOH*の生成速度に比例することが分かった。またOH自発光強度は、水素添加時においても燃焼速度および発熱速度との間に一定の相関が見られた。

(2) メタン-水素予混合火炎のOH蛍光強度と燃焼速度

OH-PLIFによりブンゼン火炎のOH蛍光強度を計測した結果、過濃混合気のメタン火炎では、当量比が大きくなるにつれOH蛍光強度が小さくなった。数値シミュレーションにおいて得られたOH濃度の最大値と蛍光強度の間には、比較的良い線形性が見られた。メタンに水素を添加した火炎の場合、メタン換算当量比一定の条件においては、水素割合が

高いほど燃焼速度が低下し、蛍光強度は低下した。総当量比一定の条件においては水素割合が高いほど燃焼速度が増加し、蛍光強度は増加した。

水素を添加した火炎においても、OH 蛍光強度と OH 濃度が比例することを確認した。総当量比一定の条件においては燃焼速度の変化が発熱速度の変化に似た傾向を示したことから、メタンに水素を添加した場合の火炎についても、OH 蛍光強度から燃焼速度と発熱速度の変化をある程度評価できることが分かった。

(3) メタン-水素予混合火炎の二次元数値シミュレーション

軸対称を仮定した二次元数値シミュレーションにより、ブンゼンバーナによるメタン-水素予混合火炎の OH 濃度や発熱速度について検討した。燃料中の水素割合が増加すると予混合火炎の OH 生成速度は大きくなるが、その周囲に形成される拡散火炎の生成速度は予混合火炎よりも小さく、水素添加の影響も小さい。また、予混合火炎では OH 濃度が高くなって発熱速度が増加するが、拡散火炎の OH 濃度はほとんど変化しない。これは、燃料中の水素のほとんどが予混合火炎で反応しているためである。また、総当量比が大きいほど OH 濃度や発熱速度が大きく変化する。

予混合火炎の OH 濃度の最大値と OH 蛍光強度の関係について検討した結果、メタン-水素火炎でも水素を添加しないメタン火炎と同様、OH 蛍光強度と OH 濃度はほぼ比例したことから、OH 自発光強度と異なり OH 蛍光強度をもとに OH 濃度の変化を議論できることを確認した。ただし、同一の OH 濃度であっても、水素割合が大きいほど燃焼速度は大きくなる傾向を示したが、発熱速度と燃焼速度の関係についてはほぼ同一直線上にあるため、総当量比一定の条件においては、燃焼速度から発熱速度を予測できることが示唆された。

本論文において、ブンゼンバーナによるメタン-水素の層流・予混合火炎の OH 自発光強度、OH 蛍光強度の計測および数値シミュレーションにより、メタンと水素の混合燃料を用いた場合の火炎の OH 濃度の変化および燃焼速度と発熱速度との関係を明らかにすることができた。

今後、より複雑な現象を含む、実際の都市ガスバーナ等において形成される乱流・非予混合火炎に対して同様のアプローチを適用し、水素を含む燃料を適用した場合の火炎について、OH 自発光強度・蛍光強度と燃焼速度・発熱速度の関係性について検討することに

より、局所燃焼速度や発熱速度から逆火や局所加熱の可能性を予測する場合に、計測試験または数値シミュレーションのうちいずれか適用しやすい手法を選択できるようにする。そのために必要な実施事項として、水素を含む燃料の乱流・非予混合火炎に対する自発光・蛍光計測手法の適用性評価や精度検証および、上記の火炎に対する適切な数値シミュレーションモデルの構築・モデルの簡略化による計算時間短縮についての検討等が挙げられる。

以上のような取り組みにより、実用燃焼器に都市ガスと水素の混合燃料を使用していくうえで、水素混焼に適した燃焼機器の設計や、燃焼機器を実際に運用する前の適性評価、トラブル原因の究明等の迅速化に貢献していきたい。このような研究に先駆けた基礎的な取り組みとして、本研究は脱炭素化技術を今後進めていくうえで有用な知見が提供できたと考えている。

参考文献

1. 中村尚, 生産研究, Vol.73, No.4 (2021), pp.211-221.
2. 気象庁, 日本の気候変動 2020 –大気と陸・海洋に関する観測・予測評価報告書– (2020).
3. 環境省, 熱中症環境保健マニュアル 2018 (2018).
4. Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2021: The Physical Science Basis - Summary for Policymakers (2021).
5. 環境省, パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略 (2020).
6. 経済産業省, 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略 (2020).
7. International Renewable Energy Agency, Renewable Capacity Statistics 2021 (2021).
8. Mazloomi K. and Gomes C., Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.16, No.5 (2012), pp.3024-3033.
9. Gahleitner G., International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, No.5 (2013), pp.2039-2061.
10. Koytsoumpa E., Bergins C., Buddenberg T., Wu S., Sigurbjörnsson Ó., Tran K. C. and Kakaras E., Journal of Energy Resources Technology, Vol.138, No.4 (2016), pp.2049-2061.
11. Wulf C., Linßen J. and Zapp P., Energy Procedia, Vol.155 (2018), pp.367-378.
12. 奥山祐矢, 風力エネルギー, Vol.43, No.1 (2019), pp.65-68.
13. 塩路昌宏, 日本燃焼学会誌, Vol.61, No.195 (2019), pp.10-14.
14. 本田敦夫, 手塚孔一郎, 荻本和彦, 岩船由美子, 片岡和人, 東仁, 磯永彰, 福留潔, エネルギー・資源学会論文誌, Vol.41, No.5 (2020), pp.186-195.
15. 柴田善朗, エネルギー経済, Vol.42, No.1 (2016), pp.32-49.
16. de Vries H., Mokhov A. V. and Levinsky H. B., Applied Energy, Vol.208 (2017), pp.1007-1019.
17. Isaac T., Clean Energy, Vol.3, No.2 (2019), pp.114-125.
18. 田畑健, 水素エネルギーシステム, Vol.35, No. 4(2010), pp.77-80.
19. 佐野寛, 中村富三, 燃料協会誌, Vol.56, No.601 (1977), pp.345-350.
20. 熊谷直和, 泉屋宏一, 高野裕之, 四宮博之, 橋本功二, 加藤善大, クリーンエネルギー, Vol.23, No.9 (2014), pp.20-29.
21. 西村顕, 森山達也, 嶋野純, 日本エネルギー学会誌, Vol.96, No.9 (2017), pp.400-407.

22. Zhang W., Machida H., Takano H., Izumiya K. and Norinaga K., *Chemical Engineering Science*, Vol.211 (2020), 115276.
23. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成 26 年度～平成 29 年度 成果報告書 水素利用等先導研究開発事業 エネルギーキャリアシステム調査・研究 高効率メタン化触媒を用いた水素・メタン変換 (2018).
24. 柴田善朗, エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集, Vol.35 (2019), 24-1.
25. 日本ガス協会, カーボンニュートラルチャレンジ 2050 ～2050 年ガスのカーボンニュートラル化による脱炭素社会への貢献～ (2021).
26. 仲町一郎, 新版 ガス燃焼の理論と実際, 省エネルギーセンター (2012).
27. Yu G., Law C. K. and Wu C. K., *Combustion and Flame*, Vol.63, No.3 (1986), pp.339-347.
28. 田上公俊, 後藤晋平, 嶋田不美生, 浜武俊朗, *日本機械学会論文集(B 編)*, Vol.69, No.677 (2003), pp.162-168.
29. Law C. K. and Kwon O. C., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.29, No.8 (2004), pp.867-879.
30. Halter F., Chauveau C., Djebaïli-Chaumeix N. and Gökalp I., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.30, No.1 (2005), pp.201-208.
31. Huang Z., Zhang Y., Zeng K., Liu B., Wang Q. and Jiang D., *Combustion and Flame*, Vol.146, No.1-2 (2006), pp.302-311.
32. Katoh A., Oyama H., Kitagawa K. and Gupta A. K., *Combustion Science and Technology*, Vol.178, No.12 (2006), pp.2061-2074.
33. Coppens F. H. V., De Ruyck J. and Konnov A. A., *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol.31, No.5 (2007), pp.437-444.
34. 中原真也, 松田大輔, 城戸裕之, *日本機械学会論文集(B 編)*, Vol.73, No.736 (2007), pp.2579-2586.
35. Hu E., Huang Z., He J., Jin C. and Zheng J., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34, No.11 (2009), pp.4876-4888.
36. Nakahara M., Shirasuna T. and Hashimoto J., *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol.4, No.1 (2009), pp.2579-2585.
37. 金佑勁, 茂木俊夫, 土橋律, 燃焼シンポジウム講演論文集, Vol.48 (2010), pp.208-209.

38. Dirrenberger P., Le Gall H., Bounaceur R., Herbinet O., Glaude P., Konnov A. and Battin-Leclerc F., *Energy and Fuels*, Vol.25, No.9 (2011), pp.3875-3884.
39. Boushaki T., Dhué Y., Selle L., Ferret B. and Poinot T., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37, No.11 (2012), pp.9412-9422.
40. Nilsson E. J. K., van Sprang A., Larfeldt J. and Konnov A. A., *Fuel*, Vol.189 (2017), pp.369-376.
41. Okazaki K., Yamazaki M., Morimoto I., Nakatsuka N., Hayashi J., Hori T. and Akamatsu F., *Proceedings of the 12th Asia-Pacific Conference on Combustion (2019)*, ASPACC2019-1467.
42. 井上慶, 宮本健司, 道免昌平, 田村一生, 川上朋, 谷村聡, *三菱重工技報*, Vol.55, No.2 (2018).
43. 東邦ガス, コージェネレーションシステム用ガスエンジン商品機で都市ガス・水素混焼の試験運転に成功 ～水素混焼率 35%での定格運転は国内初～ (online): available from <https://www.tohogas.co.jp/corporate-n/press/1223823_1342.html> (accessed on 5 December, 2021).
44. 山本和弘, 伊佐山勉, 林直樹, 山下博史, *日本燃焼学会誌*, Vol.49, No.149 (2007), pp.181-186.
45. Yamamoto K., Ozeki M., Hayashi N. and Yamashita H., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.32, No.1 (2009), pp.1227-1235.
46. Akamatsu F., Wakabayashi T., Tsushima S., Katsuki M., Mizutani Y., Ikeda Y., Kawahara N. and Nakajima T., *Measurement Science and Technology*, Vol.10, No.12 (1999), pp.1240-1246.
47. Ikeda Y., Kojima J., Nakajima T., Akamatsu F. and Katsuki M., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.28, No.1 (2000), pp.343-350.
48. 新岡嵩, 河野通方, 佐藤順一, *燃焼現象の基礎*, オーム社 (2001).
49. Carl S. A., Van Poppel M. and Peeters J., *Journal of the Physical Chemistry A*, Vol.107, No.50 (2003), pp.11001-11007.
50. Cheng T., Wu C., Li Y. and Chao Y., *Combustion Science and Technology*, Vol.178, No.10 (2006), pp.1821-1841.
51. 瀬尾健彦, 赤松史光, 芝原正彦, 香月正司, *日本燃焼学会誌*, Vol.48, No.144 (2006), pp.206-213.
52. Panoutsos C. S., Hardalupas Y. and Taylor A. M. K. P., *Combustion and Flame*, Vol.156, No.2

- (2009), pp.273-291.
53. Reyes M., Tinaut F. V., Giménez B. and Pastor J. V., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, No.42 (2018), pp.19778-19791.
 54. Wang K., Li F., Wu Y. and Yu X., *Energy and Fuels*, Vol.32, No.4 (2018), pp.5536-5543.
 55. Zhu H., Hu C., Guo Q., Gong Y. and Yu G., *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol.102, No. (2019), pp.595-602.
 56. Smooke M. D., Xu Y., Zurn R. M., Lin P., Frank J. H. and Long M. B., *Symposium (International) on Combustion*, Vol.24, No.1 (1992) pp.813-821.
 57. Paul P. H., *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol.51, No.3 (1994), pp.511-524.
 58. 堀江竜太, 伊東昭, 西岡牧人, 朱学雷, 竹野忠夫, *日本機械学会論文集(B編)*, Vol.65, No.629 (1999), pp.54-61.
 59. 石井慎治, 山本和弘, 林直樹, 山下博史, *日本機械学会論文集(B編)*, Vol.75, No.759 (2009), pp.2315-2320.
 60. Tanahashi M., Sato M., Shimura M. and Miyauchi T., *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol.3, No.3 (2008), pp.391-409.
 61. 麻田泰生, 山本和弘, 林直樹, 山下博史, *日本燃焼学会誌*, Vol.52, No.160 (2010), pp.146-152.
 62. Yamamoto K., Ishii S. and Ohnishi M., *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.33, No.1 (2011), pp.1285-1292.
 63. Zhang M., Wang J., Xie Y., Wei Z., Jin W., Huang Z. and Kobayasi H., *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol.52 (2014), pp.288-296.
 64. Jin W., Wang J., Nie Y., Yu S. and Huang Z., *Fuel*, Vol.159 (2015), pp.599-606.
 65. Yamamoto K., Yamamori K. and Asada Y., *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol.13, No.1 (2018), JTST0009.
 66. 山本和弘, 山田直, *日本燃焼学会誌*, Vol.61, No.196 (2019), pp.149-154.
 67. Di Sarli V. and Di Benedetto A., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.32, No.5 (2007), pp.637-646.
 68. Hawkes E. R. and Chen J. H., *Combustion and Flame*, Vol.138, No.3 (2004), pp.242-258.

69. Hernández-Pérez F. E., Groth C. P. T. and Gülder Ö. L., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.39, No.13 (2014), pp.7147-7157.
70. Burbano H. J., Pareja J. and Amell A. A., *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, No.4 (2011), pp.3232-3242.
71. 梅田良人, 山下博史, 安里勝雄, 中村祐二, *日本燃焼学会誌*, Vol.60, No.191 (2018), pp.53-64.
72. Lewis B. and von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press (1987).
73. 門脇敏, *日本燃焼学会誌*, Vol.57, No.181 (2015), pp.167-173.
74. Dribinski V., Ossadtchi A., Mandelshtam V. A. and Reisler H., *Review of Scientific Instruments*, Vol.73, No.7 (2002), pp.2634-2642.
75. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C. Jr., Lissianski V. V. and Qin Z., *GRI-Mech* (online): available from <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/> (accessed on 3 March, 2021).
76. Smooke M. D. and Giovangigli V., *Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames* (1991).
77. 林直樹, 山下博史, *日本燃焼学会誌*, Vol.50, No.154 (2008), pp.345-352.
78. Yamashita H., Shimada M. and Takeno T., *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 26, No.1 (1996), pp. 27-34.

謝辞

本論文は、名古屋大学大学院工学研究科 機械システム工学専攻 機械理工学講座において、山本和弘准教授の御指導のもと、作成したものです。本論文の執筆および研究の遂行にあたり、多大なる御指導・御教授を賜りましたことを、ここに深く感謝申し上げます。

併せて、本研究にあたり、数多のご協力をいただきました名古屋大学大学院工学研究科 浅井弘樹氏、横山翔平氏、木村航氏、澤田航氏、阪口滉平氏に厚く御礼申し上げます。

また、博士後期課程への進学および本研究に取り組む機会を与えていただくと共に、多くの御指導・御鞭撻をいただきました東邦ガス株式会社 R&D・デジタル本部 技術研究所 中野康治所長、小泉匡永総括、水野志穂次長、青木修一主幹、および御助言・御教示をいただきました R&D・デジタル本部員の皆さまに深く感謝いたします。

最後に、社会人と学生の二束の草履を支えていただきました家族に、深く感謝申し上げます。