

液相反応性乱流噴流の実験と確率シミュレーション

名古屋大学・エコトピア科学研究所 久保 貴 (Takashi KUBO)
EcoTopia Science Institute, Nagoya University

名古屋大学・工学研究科 酒井 康彦 (Yasuhiko SAKAI)
Graduate School of Engineering, Nagoya University

1 はじめに

化学反応を伴う物質の乱流混合・拡散現象は、燃焼器や反応器のような各種工業装置内の流れや、大気中の汚染物質拡散のような自然界の流れに見られ、その解明が重要な研究課題として注目されている。このような反応性乱流場の研究は最近活発化しており [1, 2, 3], 次第に乱流混合と化学反応の関係が明らかにされつつ。しかしながら、気相における反応や燃焼工学などの分野に比べて、高 Schmidt 数が特徴である液相における研究は、その重要性にも関わらず測定の困難さから比較的数少ないのが現状である。

そこで本研究では特に液相化学反応に注目し、流れ場として基本的かつ実用上よく見られるせん断乱流として軸対称噴流を選び、その中で起こる化学反応と乱流拡散の効果を明らかにすることを目的として、実験および数値計算を行った。本研究で対象とした化学反応は次の不可逆 2 次反応である。



ここで、R はモノアゾ染料 (赤色)、B はジアゾベンゼンスルホン酸、S はジアゾ染料 (赤紫色) である。また、 k は反応速度定数を表す。実験では、B を含む主流に R の水溶液をノズルから噴出し、染料である R と S の濃度を吸光スペクトル法 [4] により同時測定した。B の濃度は質量保存則から求めることができる。測定結果を無反応の場合と比較することにより、化学反応の影響を考察する。

さらに数値的研究では、化学反応項をモデル化する必要がないため、反応性乱流の問題に対して有効な確率密度関数 (PDF) 法 [5] による数値計算を行った。上記の実験結果と比較することにより、その有効性を確認する。

2 液相反応性乱流噴流の実験

2.1 実験装置および方法

図 1 に本研究で対象とした化学反応を伴う乱流噴流拡散場の様子を示す。噴流生成には内径 $d = 2$ mm のノズルを使用し、ノズル出口平均流速は $U_j = 1.6$ m/s である。主流の流速は $U_M = 0.45$ cm/s と小さいため、流れ場の特性は静止流体中の噴流とほとんど同様と考えることができる。式 (1) で与えられる化学反応について、本実験条件の下では $k = 0.851$ m³/(mol·s) である。噴流には物質 R を初期濃度 $\Gamma_{R0} = 2.7$ mol/m³, 主流には物質 B を初期濃度 $\Gamma_{B0} = 0.3$ mol/m³ となるように含ませた。

このとき反応場を支配する無次元パラメータは以下ようになる。

$$\text{Reynolds 数: } Re = U_j d / \nu = 2600 \quad (2)$$

$$\text{Damköhler 数: } Da = k(\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}) / (U_N / d) = 3.2 \times 10^{-3} \quad (3)$$

$$\text{混合分率の化学量論値: } F_S = \Gamma_{B0} / (\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}) = 0.1 \quad (4)$$

$$\text{Schmidt 数: } Sc = \nu / D \approx 1300 \quad (5)$$

ここで、 ν は動粘性係数、 D は分子拡散係数である。なお、Schmidt 数は各物質に対する平均値である。式 (3) からわかるように、Damköhler 数 Da は 3.2×10^{-3} と比較的小さく、このことは本研究で扱う化学反応が、噴流の特性時間スケール d/U_N に比べて“ゆっくりとした”反応であることを示す。また座標系は、ノズル出口を原点として噴流軸方向に x 軸、半径方向に r 軸をとる。

本研究では、反応物質 R と生成物質 S の濃度 (それぞれ、 Γ_R と Γ_S) を吸光スペクトル法 [4] により同時測定した。反応物質 B の濃度 Γ_B については質量保存則：

$$\frac{\Gamma_R}{\Gamma_{R0}} + \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{B0}} + \frac{\Gamma_S}{\Gamma_{S0}} = 1 \quad (6)$$

から求めることができる。ここで、

$$\Gamma_{S0} = \frac{\Gamma_{R0} \Gamma_{B0}}{\Gamma_{R0} + \Gamma_{B0}} \quad (7)$$

である。なお実験についての詳細は、文献 [3] を参照されたい。

2.2 実験結果

平均濃度 図 2(a), (b), (c) に反応物質 R, B および生成物質 S の平均濃度の半径方向分布をそれぞれ示す。縦軸は各物質の初期濃度で、横軸はノズル内径で無次元化してある。また図には、代表的な断面である $x/d = 20$ と 50 についての結果が示されている。図 2(a), (b) に示される反応物質 R と B の平均濃度分布については、無反応の場合に比べ化学反応の効果により平均濃度が減少する様子がわかる。逆に、生成物質 S については (図 2(c))、下流にいくにしたがって化学反応により物質が生成されていくことがわかる。

濃度変動 r.m.s. 値 図 3(a), (b), (c) に反応物質 R, B および生成物質 S の濃度変動 r.m.s. 値の半径方向分布を示す。縦軸は各物質の初期濃度で、横軸はノズル内径で無次元化してある。図 3(a), (b) より、噴流物質である R の r.m.s. 値は無反応の場合と比べると化学反応により減少し、一方主流物質である B の r.m.s. 値は増加することがわかる。

このような傾向は次のように考えることができる。本研究では、2 次の化学反応を考えているため、反応項は $\widehat{\Gamma}_R = \Gamma_R / \Gamma_{R0}$ と $\widehat{\Gamma}_B = \Gamma_B / \Gamma_{B0}$ の積に比例する。質量保存則 (6) を用いて、瞬時濃度積 $\widehat{G}_{RB} = \widehat{\Gamma}_R \widehat{\Gamma}_B$ を書き直すと次のように表される。

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

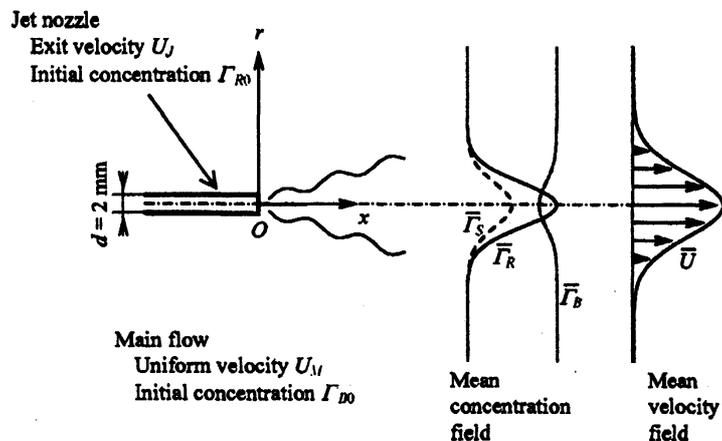


図1 化学反応を伴う乱流噴流拡散場

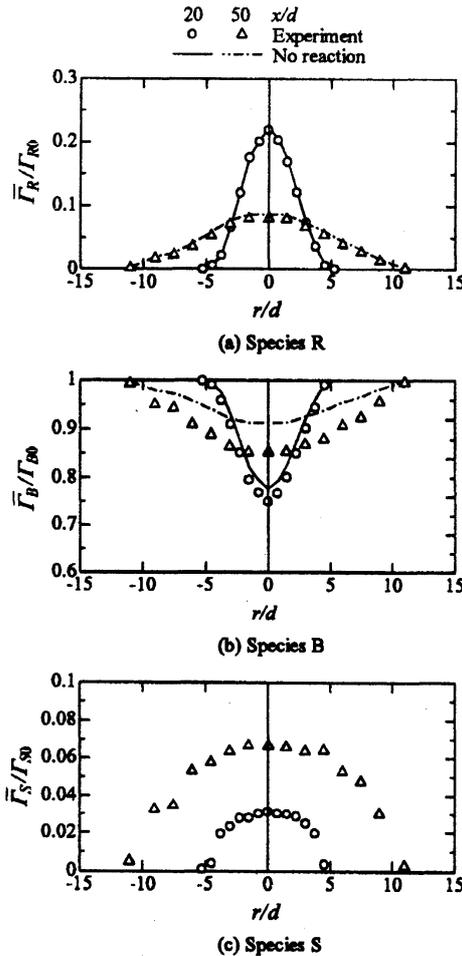


図2 平均濃度の半径方向分布

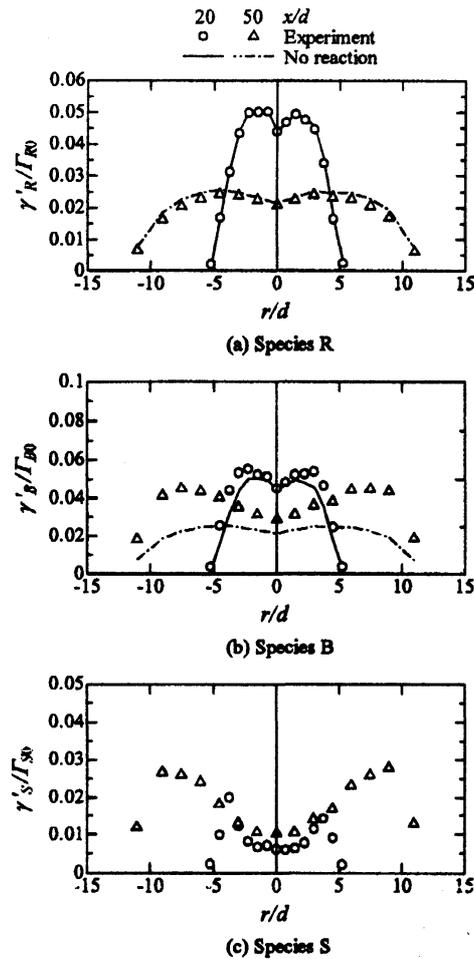


図3 濃度変動 r.m.s. 値の半径方向分布

すなわち、 \widehat{G}_{RB} は $\widehat{\Gamma}_R$ あるいは $\widehat{\Gamma}_B$ の2次関数となり図4のような分布を示す。本研究のような乱流噴流場では、ノズル出口付近を除いたほとんどの領域で、 $\widehat{\Gamma}_R < \widehat{\Gamma}_B$ となる。したがって、 $\widehat{\Gamma}_R$ は $0 < \widehat{\Gamma}_R < (1 - \widehat{\Gamma}_S)/2$ (\widehat{G}_{RB} は右上がりの領域) で変化し、 $\widehat{\Gamma}_B$ は $(1 - \widehat{\Gamma}_S)/2 < \widehat{\Gamma}_B < 1 - \widehat{\Gamma}_S$ (\widehat{G}_{RB} は右下がりの領域) で変化することになる。すると物質 R の場合、瞬時濃度 Γ_R が大きいほど反応項は大きくなり、そのため波形の極大値付近が反応により小さくなり、結局物質 R の濃度変動 r.m.s. 値は化学反応により減少する。逆に、物質 B の濃度が小さいほど反応項は大きくなり、波形の極小値付近がさらに小さくなるため、物質 B の濃度変動 r.m.s. 値は増加することになる。

図3(c)の物質 S の r.m.s. 値については物質 R と B と同様、中心軸から離れた位置で最大値を示す。

濃度相関 (混合度) 反応物質 R と B の濃度相関係数を平均濃度で無次元化した混合度 $\alpha = \overline{\gamma_{RYB}}/(\overline{\Gamma}_R \overline{\Gamma}_B)$ の測定結果を図5に示す。混合度は、その名の通り物質 R と B の混合の度合いを表し、 $-1 \leq \alpha \leq 0$ の範囲の値をとり、両物質が完全に分離しているとき $\alpha = -1$ 、完全に混合しているとき $\alpha = 0$ となる。

混合度は、無反応の場合、下流に行くにしたがって混合が進むため徐々に大きくなる。測定された混合度は、下流に行くほど無反応に比べて小さくなるのがわかる。本実験の測定範囲で、混合度は $-0.015 < \alpha < -0.075$ の値を示す。これは、Bennaniら [6] による格子乱流中の実験の $\alpha = -0.7$ や、

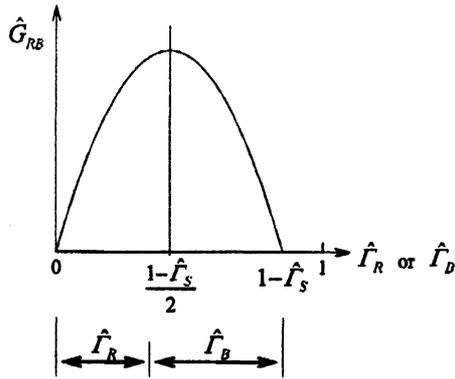
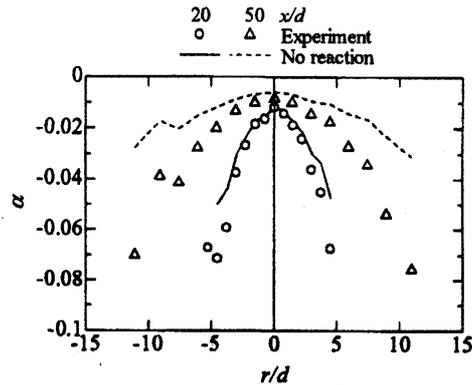
図4 濃度積 (\hat{G}_{RB}) の形状

図5 混合度の半径方向分布

Komori ら [2] による格子乱流中の混合層の実験の $-0.8 < \alpha < -0.7$ と比べると、非常に 0 に近い値である。この理由の 1 つは、乱流噴流場では強いせん断のため混合が速く進むことが考えられる。

以上のように、本実験の場合 Damköhler 数が $Da = 3.2 \times 10^{-3}$ と比較的小さいため化学反応の進行は遅くなっているが、反応物質 R と B が消費され、物質 S は生成される様子が精度よく測定された。さらに、濃度相関のような結合統計量に対する化学反応の影響も明らかにされた。次節では、この流れ場に対する数値計算を行い、結果を本データと比較する。

3 反応性乱流噴流の確率シミュレーション

化学反応を伴う乱流拡散現象を数値的に予測する最も合理的な方法は直接数値計算 (DNS) であるが、十分な空間・時間分解能で安定した計算を行うためには、多大な記憶容量と計算時間を必要とするため、現在の計算機でも低 Reynolds 数や Schmidt 数の小さい気相に対する計算に制限されている。

したがって、速度場と同様に濃度場の保存方程式を空間または時間平均した RANS (Reynolds-averaged Navier-Stokes) や LES (Large-eddy simulation) が用いられている。この場合、乱流流束および濃度相関をモデル化して、方程式を閉じた形にする必要がある。特に、濃度相関については化学反応項に含まれるため、その影響を正確に計算するためには精密なモデルが必要である。たとえば、Toor の仮説や、より高次のモーメントクロージャージャーモデル (たとえば文献 [7]) が提案されているが、様々な反応速度を持つ複雑な化学反応に対して、普遍的に適用できるモデルの構築は困難である。

このような中で確率密度関数 (PDF) 法 [5] は、濃度の分子拡散を除いて、化学反応項のモデル化を必要としないため、化学反応を伴う乱流拡散の問題に対して有効である。しかし、PDF 法はこれまで主に燃焼工学の分野で発展してきたため、液相反応系に対する応用が少ない。そこで本研究では、液相におけるせん断乱流に対する PDF 法の応用を目的として、前節の反応性乱流噴流拡散場の数値計算を行った。速度場に対しては一般化 Langevin モデル [8] を使用し、分子拡散モデルとしては IEM (Interaction by exchange with the mean) モデル (または LMSE (linear mean -square estimation) モデルとも呼ばれる) [9] を採用し、実験結果と比較することにより本計算の有効性を検証する。

3.1 計算方法および条件

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

円柱座標系 (r, θ, x) において、噴流の軸対称性を考慮すると、確率粒子の Lagrange 的な速度に対する Langevin モデルは次式のように表される（円管の場合は文献 [10] を参照）。

$$dU_r^* = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{P}}{\partial r} dt + \frac{1}{r^*} U_\theta^{*2} dt + \nu \left(\nabla^2 \bar{U}_r - \frac{\bar{U}_r}{r^2} \right) dt + \{G_{rr}(U_r^* - \bar{U}_r) + G_{rx}(U_x^* - \bar{U}_x)\} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_r \quad (8)$$

$$dU_\theta^* = -\frac{1}{r^*} U_r^* U_\theta^* dt + G_{\theta\theta} U_\theta^* dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_\theta \quad (9)$$

$$dU_x^* = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{P}}{\partial x} dt + \nu \nabla^2 \bar{U}_x dt + \{G_{xr}(U_r^* - \bar{U}_r) + G_{xx}(U_x^* - \bar{U}_x)\} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_x \quad (10)$$

ここで、 $\bar{\quad}$ は平均値を表し、 $*$ は確率粒子に付随した確率変数を表す。また、 dt は時間増分、 $dU_i^* = U_i^*(t+dt) - U_i^*(t)$ は速度増分 ($i = r, \theta, x$)、 ε は単位質量当たりの平均エネルギー散逸率、 C_0 はモデル定数、 dW_i は Wiener 過程の増分（平均 0、共分散 $\overline{dW_i dW_j} = dt \delta_{ij}$ ）である。

本計算では、軸対称乱流噴流中の反応性スカラー拡散場の予測を主な目的としているため、速度場については計算時間の節約とアルゴリズムの効率化が可能な、半経験的な Lagrange モデルを採用する。すなわち、速度場の Euler 速度 PDF のモーメント（1 次や 2 次のモーメント）の時間発展が実験データから既知であると仮定し、モデルから求められるモーメントの時間発展がこれと一致するように Langevin モデルにおけるテンソル係数 G_{ij} を構成する。これは速度場一貫性条件（Consistency condition）と呼ばれる [11]。

さらに、本研究のような非一様乱流場に対して Lagrange 的速度場モデルを適用する場合に注意すべきことは、初期値として空間的に一様な流体粒子の数密度分布が与えられたならば、その一様分布は保持されなければならないことである [12]。これは熱力学的制約条件（Thermodynamic constraint）と呼ばれている。

次に、分子拡散モデルとしては IEM モデル [9] を採用した。IEM モデルでは、確率粒子のもつ成分 α の濃度を Γ_α^* とすると、その増分 $d\Gamma_\alpha^*$ は次式で与えられる。

$$d\Gamma_\alpha^* = -\frac{1}{2} C_\phi (\Gamma_\alpha^* - \bar{\Gamma}_\alpha) \frac{dt}{\tau} \quad (11)$$

ここで、 C_ϕ は濃度の変動強度の減衰を決める定数である。また、 τ は乱れの時間スケールで、乱れエネルギー k とエネルギー散逸率 ε から、 $\tau = k/\varepsilon$ で与えられる。

計算条件は前節の実験と同一の条件を設定した。また、本研究で採用した半経験的な Lagrange モデルでは、速度場の 3 次までのモーメントを実験データから与える必要があるため、実験データの存在する自己保存領域 ($20 \leq x/d \leq 70, 0 \leq r/d \leq 20$) を計算領域とした。さらに境界条件は、計算領域内の確率粒子の数を一定に保つために、噴流の下流 $x/d = 70$ から計算領域を流出した粒子を、 $x/d = 20$ または $r/d = 20$ の断面から再流入させる。このとき、各位置における流量フラックスに比例するように粒子を配置させた。一般化 Langevin モデルのモデル定数 C_0 は、噴流の下流方向の広がりを実験と一致するように $C_0 = 1.7$ とした。また、IEM モデルに含まれる定数 C_ϕ も、濃度変動強度が実験と一致するように $C_\phi = 2.7$ と設定した。

3.2 計算結果

ここではまず、前節で説明した 2 次モーメントまでの一貫性条件が満たされているかを検証する。図 6 は噴流軸方向の平均速度の半径方向分布を示している。さらに、速度変動 r.m.s. 値の半径方向分布を図 7 に示す。速度はノズル出口速度 U_j で、半径方向の座標はノズル内径 d で無次元化してい

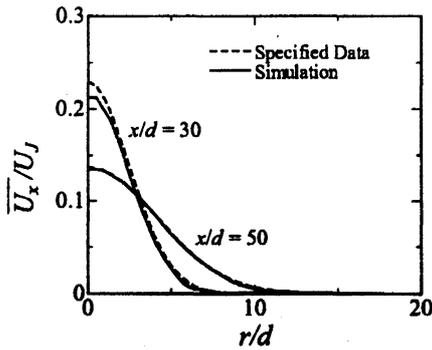


図6 軸方向平均速度の半径方向分布

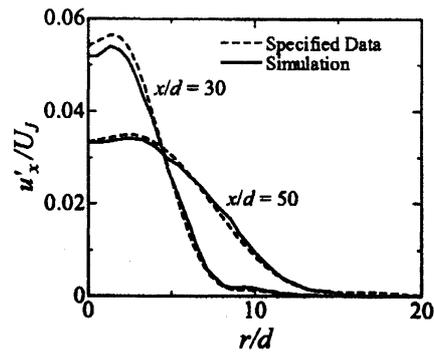


図7 速度変動 r.m.s. 値の半径方向分布

る。これらの図から、本モデルによって計算された速度場は、2次モーメントまで与えられたデータをよく再現していることがわかる。したがって、本モデルが一貫性条件を満たしていることが確認された。

図8は各種統計量を計算したメッシュに存在する確率粒子の数 n から求めた粒子数密度の半径方向分布の時間変化を示したものである。ここで、粒子数密度 P は次式で定義される。

$$P = (n/N)/(\Delta V/V)$$

ここで、 N は計算領域の全粒子数、 ΔV はメッシュの体積、 V は計算領域の体積である。この図から、初期状態として与えた一様分布が計算時間内で保たれていることがわかる。したがって、本モデルが熱力学的制約も満たしていることがわかる。

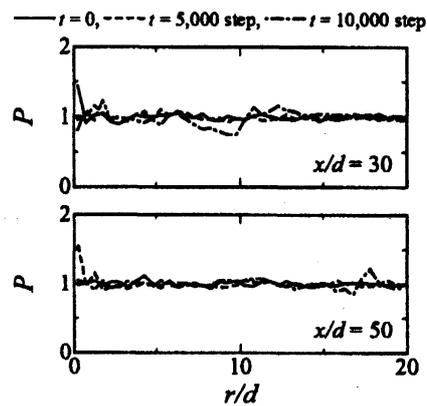
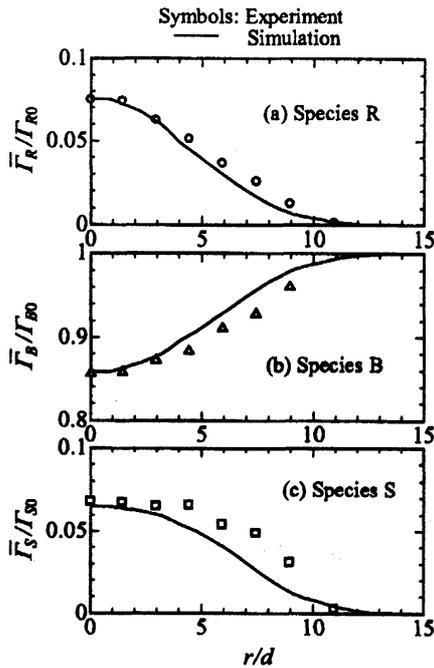
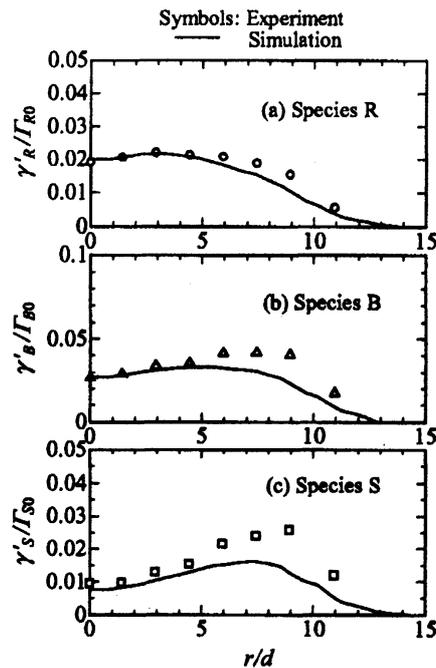


図8 粒子数密度の半径方向分布

以上のように、本モデルにより計算された速度場は、一貫性条件および熱力学的制約を満たしており、乱流噴流拡散場の計算に有効であることが確かめられた。

図9(a), (b) および (c) は $x/d = 50$ における各物質の平均濃度 (\bar{T}_R, \bar{T}_B および \bar{T}_S) の半径方向分布を示している。縦軸の平均濃度は各物質の初期濃度で、横軸の半径方向座標はノズル内径で無次元化してある。計算結果の全体的な傾向は実験と一致していることがわかる。しかし、噴流外縁部で噴流の広がりが小さくなっている。

さらに、図10に $x/d = 50$ における各物質の濃度変動 r.m.s. 値 (γ'_R, γ'_B および γ'_S) を示す。濃度変動 r.m.s. 値が噴流外縁でピーク値をとるという傾向は示しているが、噴流外縁では全体的に実験値よりも計算値が小さくなっている。このように、噴流外縁で計算結果と実験結果が一致しない理由として、本計算で用いた速度モデルには、時間スケールに対するモデルが含まれていないため、さらに分子拡散モデルとして採用した IEM モデルでは、初期の PDF の形状が保たれるため、濃度の間欠性を上手く表現できていないことが考えられる [5]。

図9 平均濃度の半径方向分布 ($x/d = 50$)図10 濃度変動 r.m.s. 値の半径方向分布 ($x/d = 50$)

4 おわりに

本研究では、液相中の軸対称乱流噴流拡散場における化学反応の影響を明らかにすることを目的として、実験および数値計算を行った。実験的研究では、無反応の場合に比べて混合度が化学反応により小さくなることなどが示された。さらに、数値的研究では本研究で用いた半経験的な Lagrange 的 PDF 法の有効性が示された。今後、実験では様々な乱流場におけるデータの蓄積が期待される。また数値計算では、時間スケールを含む、より高度なモデルの構築が必要である。

参考文献

- [1] R. W. Bilger, L. R. Saetran, and L. V. Krishnamoorthy, *J. Fluid Mech.*, **233** (1991) 211–242.
- [2] S. Komori, T. Kanzaki, and Y. Murakami, *J. Chem. Eng. Japan*, **27** (1994) 742–748.
- [3] 酒井康彦, 久保貴, 中村育雄, 日本機械学会論文集 (B 編), **64** (1998) 4053–4061, 4062–4070.
- [4] 酒井康彦, 中村育雄, 角田博之, 榎田武広, 日本機械学会論文集 (B 編), **56** (1990) 518–522.
- [5] S. B. Pope, *Turbulent flows*, Chap.12 (2000) 463–557, Cambridge University Press.
- [6] A. Bennani, J. N. Gence, and J. Mathieu, *AIChE J.*, **31** (1985) 1157–1166.
- [7] R. O. Fox, *Computational models for turbulent reacting flows*, (2003) 141–240, Cambridge University Press.
- [8] D. C. Haworth and S. B. Pope, *Phys. Fluids*, **29** (1996) 387–405.
- [9] C. Dopazo and E. E. O'Brien, *Acta Astronautica*, **1** (1974) 1239–1266.
- [10] Y. Sakai, I. Nakamura, H. Tsunoda, and K. Hanabusa, K., *JSME Int. J., Series B*, **39** (1996) 667–675.
- [11] S. B. Pope, *Phys. Fluids*, **30** (1987) 2374–2379.
- [12] B. L. Sawford, *Phys. Fluids*, **29** (1986) 3582–3585.