

炭化水素—空気の燃焼ガスにおける高温での平衡計算と 熱力学的物性値の計算手法について

岸本 健* 小林 宏** 竹田 康美***

Method of Calculating the Concentrations of Species and Thermal Properties of High Temperature Burned Gases of Hydrocarbon-Air Combustion

By Ken Kishimoto, Hiroshi Kobayashi and Yasumi Takeda

Synopsis: High temperature technology treated combustion gases become more important in recent years. Of particular interest is the electrically augmented flames. Especially, Very high temperature gases risen up to 4000K have been used in MHD and electrically augmented flames. In these technology, the transport properties of hot gases are needed for calculating heat efficiency, estimating energy balance and analyzing heat transfer. For this procedures, the transfer properties are introduced from compositions of burned gas which can be calculated at thermal equilibrium state.

In this paper, the improved method of this type of calculation and reported with an outline of the techniques available for solving the many simultaneous equations involved in the C-H-O-N systems. The procedure consumed few minutes on computer and suggested to be useful to access the calculation involved combustion phenomena.

要旨: 近年、極めて高温に対する工学的技術が必要となる分野が増して来ている。特に筆者の研究の燃焼の分野においても MHD 発電、電気増熱など 4000K 以上の燃焼ガスを用いることがある。そこで、これらの燃焼ガスを用いる分野では、その輸送係数が重要な設計基準の諸値となってくる。

ここでは、従来使用されて来た平衡計算方法を電子計算機用に改良し、短時間で必要とする輸送係数がかなり広い条件（温度、圧力、組成など）下で求められるようにした。また、計算結果として組成分率、h-s 線図、比熱、粘性係数、熱伝導率、分子量、イオン濃度、電気伝導率などを示した。

1. はじめに

燃焼現象の化学的な分野においては、多くの化学種やそれらの関与する多数の化学反応を扱う。本論文では、熱平衡下にある燃焼ガスの状態、特に組成と物性値を迅速にかつ簡便に利用し得るための平衡計算の手法を筆者が従来の方法に改良を加え、また新しく考案した方法を加えて開発したのでここに紹介する。

この平衡計算は多元多次連立方程式となり、かなりの時間を要して求められてきたが、最近になって電子計算機を用いて計算する方法がいくつか発表されている。^{1),2)}

^{3),4)} しかし、きわめて高温においてもスマートに解く方法は少ない。このため燃焼場における平衡計算はかなりの労力を必要としてきた。この報告では、従来のものにくらべて大きな利得があると思われる、計算が求められた組成から物性値を求める方法も従来あまり燃焼ガスに適用されていないため参考資料となるばかりでなく、熱伝導率、特性係数についての資料も燃焼ガスについては皆無とあってよい。本論文では、この物性値についても詳細に報告する。本論文の構成は上記のような目的より、第 2、3 章に物性値算出の基礎となる式を列挙し、第 4 章以後で計算方法の詳細な解説を試みることにした。また、電気増熱火災・MHD 発電等の高温を利用する機器への応用をも考え、それらの電気的性質についても、カリウム化合物をシード剤として加えた場合について計算を行なった。

* 機械工学科 講師
Lecturer, Mechanical Engineering Division

** 学生
Mechanical Engng. Division, a graduate

*** 学生
Mechanical Engng. Division, a graduate

2. 単一ガスの物性値

まず、混合ガスの物性値を求める基礎となる単一ガスの物性値を求める。表1にあげた数値はJ.A.N.A.F.⁵⁾の表より採ったもので最も信頼されている表である。測定値との誤差もきわめて小さい。J.A.N.A.F.には他の多くの物質についての物性値も示されているがここでは燃焼に関連した物質のみを表に示した。

2-1 各物性値の計算式

各々の分子の比熱やエンタルピなどは、その分子の構造により、並進、回転、振動（調和振動）、非調和振動補正、電子の各々について求められ、それらの和として

表示される。各計算式は表2に示した。なおここで、比熱は

$$C_p = \left(\frac{\partial H_T}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

より求められたものであり、エントロピは0°Kの完全結晶のエントロピを基準として、固→液→気に至る相変化のエントロピを考慮に入れて計算した。

$$S_T^0 = \sum \int_{T_{i,j}}^{T_j} \frac{C_{p,j}}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{i,j}}{T_{i,j}} + C + S_0 \quad (3)$$

で $T_{i,j}$ は相 i から j への変態温度、 $\Delta H_{i,j}$ は変態熱、 $C_{p,j}$ は相 j における（定圧）比熱である。Cは補正項、 S_0 は基準におけるエントロピである。

表1 各物質の基本量

分子	分子量	$\Delta H_{298.15}^{\circ}$ kcal/mol	$S_{298.15}^{\circ}$ cal/mol K	B_e cm ⁻¹	ω_e cm ⁻¹	$\omega_e X_e$ cm ⁻¹	α_e cm ⁻¹	γ_e Å	ν_1 cm ⁻¹	σ_c Å	k/ϵ K	電子レベルの数
H	1.00797	52.100	27.392							2.708	37.0	8
N	14.008	113.0	36.61							3.298	71.4	16以上
O	16.000	59.559	38.47							3.050	106.7	14以上
OH	17.008	9.432	43.88	18.871	3735.2	82.81	0.714	0.9706		3.147	79.8	2
CO	28.0106	-26.42	47.21	1.9302	2169.2	13.45	0.0175	1.1281		3.690	91.7	0
KO	30.008	21.58	50.347	1.7042	1903.6	13.97	0.0178	1.1508		3.492	116.7	2
H ₂	2.016	0	31.21	60.848	4405.3	125.3	3.0664	0.7417		2.827	59.7	0
N ₂	28.0134	0	45.77	1.998	2353.6	14.06	0.0179	1.0876		3.798	71.4	0
O ₂	31.9988	0	49.00	1.445	1580.2	12.071	0.0158	1.2074		3.467	106.7	0
H ₂ O	18.016	-57.798	45.106	$I_A I_B I_C = 5.78 \times 10^{-120} \text{g}^3 \text{cm}^6$					3657.05[1] 1594.59[1] 3755.79[1]	2.641	809.1	0
CO ₂	44.01	-94.054	51.07	$I_A = I_B = 7.1517 \times 10^{-89} \text{gcm}^2$ $I_C = 0$					1342.89[1] 667.30[2] 2349.30[1]	3.941	195.2	0
Ar	39.944	0	33.926							3.542	93.3	1
K	39.100	21.31	38.297							4.1	380	35
KOH	56.108	-54.6	58.88	$I_A I_B I_C = 18.85 \times 10^{-117} \text{g}^3 \text{cm}^6$					401 [1] 3610 [1] 1300 [1]	5.004	1962	0
K ⁺	39.100	122.896	36.919							4.1	380	4
OH ⁻	17.009	39.094	46.28	19.24	3740	79.21	0.67	0.94		3.147	79.8	2
e ⁻	0.00054	0	4.968							—	—	2

表2 物性 (比熱エントロピ, エントロピ) の計算式

物性	物性自由度	単原子分子	二原子分子	
			直線分子	非直線分子
比熱 C_p/R	並進		2.5	
	回転	0	$1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2$	1.5
	振動	0	$\frac{u^2 e^{-u}}{(1-e^{-u})^2}$	$\sum \lambda_i \frac{u_i^2 e^{-u_i}}{(1-e^{-u_i})^2}$
	非調和振動	0	$\frac{16\gamma}{u} - \frac{\delta u^2 e^u}{(e^u-1)^3} + \frac{u^2 e^u (2\delta\theta^u - 4Xu - 8X)}{(e^u-1)^3} + \frac{12Xu^3 e^{2u}}{(e^u-1)^4}$	補正せず
	電子	$\left[\frac{\sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\nu \varepsilon_i}} - \left(\frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\nu \varepsilon_i}} \right)^2 \right] V^2$		分配関数を $q_e^i = g_i \exp(\varepsilon_i / RT)$ とし* $\frac{\partial}{\partial T} \sum_i T^2 (\partial \ln q_i / \partial T)$ で算出
エン ト ロ ピ S°/R	並進		1.5lnM + 2.5lnT - 1.164953	
	回転	0	$\ln \frac{T}{\theta_{r,\sigma}} - \frac{1}{90} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + 0.636197$	$\frac{1}{2} \ln I_A I_B I_C + \frac{3}{2} \ln T - \ln \sigma - 2.7106$
	振動	0	$\frac{u e^{-u}}{1-e^{-u}} - \ln(1-e^{-u})$	$\sum \lambda_i \left(\frac{u_i e^{-u_i}}{1-e^{-u_i}} - \ln(1-e^{-u_i}) \right)$
	非調和振動	0	$\frac{16\gamma}{u} + \frac{\delta}{e^u-1} + \frac{\delta u e^u}{(e^u-1)^2} + \frac{4Xu^2 e^u}{(e^u-1)^3}$	補正せず
	電子	$\left(\frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\nu \varepsilon_i}} \right) V + \ln \sum g_i e^{-\nu \varepsilon_i}$		*と同様にして $\sum_i \left[T \frac{\partial \ln q_i}{\partial T} + \ln q_i \right]$
エン タ ル ピ $\frac{H_0^T - H_0^0}{TR}$	並進		2.5	
	回転	0	$1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T}\right) - \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2$	1.5
	振動	0	$\frac{u e^{-u}}{1-e^{-u}}$	$\sum \lambda_i \frac{u_i e^{-u_i}}{1-e^{-u_i}}$
	非調和振動	0	$\frac{8\gamma}{u} + \frac{u(\delta e^u - 2X)}{(e^u-1)^2} + \frac{4Xu^2 e^u}{(e^u-1)^3}$	補正せず
	電子	$\left(\frac{\sum \sigma_i g_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\nu \varepsilon_i}} \right) V$		*と同様にして $\sum T^2 \frac{\partial \ln q_i}{\partial T}$

自由エネルギー G_T^0 は,

$$\frac{(G_T^0 - H_0^0)}{T} = S_T^0 + \frac{(H^0 - H_0^0)}{T} \quad (4)$$

として表わした。また生成熱 ΔH_f は、物質が合成されるときの熱量でヘスの法則に従って基準をもうけ、J.A.N.A.F. の表と同様に表1に示す H_2, N_2, O_2, e^- を0とした。また、表以外にC(炭素原子)も0とした。このようにして、ある反応(任意の反応)に対して

$$\Delta H_{f,T} = (\Delta H_{f_0}^0 + H_T^0 - H_0^0)_{\text{生成物}} - \sum (H_T^0 - H_0^0)_{\text{反応物}} \quad (5)$$

として各物質を生成物に割当、 ΔH_f^0 と求めた。反応の自由エネルギーも同様にして

$$\Delta G_{f,T}^0 = \Delta H_{f,T}^0 - T \{ S_T^{\text{生成物}} - \sum S_T^{\text{反応物}} \} \quad (6)$$

とした。このようにして反応の自由エネルギーを求めることができれば、平衡定数 K_p は、

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_{f,T}^0}{RT} \quad (7)$$

として各々の物質について求められる。

2-2 粘性と熱伝導率⁶⁾

ここでは Hirschfelder による計算式からの改良され

た式を用いて

$$\eta = 0.27219 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^{3/2} \Omega_\eta} f_\eta \quad \text{kgs/m}^2$$

f_η : 内部相互干渉数 (8)

として粘性係数を求め、これより、熱伝導率 λ は、

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{int} = \left(\frac{15}{4} \frac{R}{M} \eta + 1.32 \frac{R}{M} \left(\frac{C_p}{R} - \frac{5}{2} \right) \eta \right) \times 3.5304 \times 10^3 \text{kcal/mhdeg} \quad (9)$$

で求めた。ここで Ω_η は衝突積分と呼ばれ、粘性衝突積分を表す。この近似式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Omega_\eta &= -0.077256 \ln x + 0.938 & x \geq 100 \\ &= (0.681996 + 0.220285 \ln x)^{-1} & 40 \leq x < 100 \\ &= (0.75378 + 0.1999 \ln x)^{-1} & 4 \leq x < 40 \\ &= (-0.042771 \ln^2 x + 0.348396 \ln x + 0.63102)^{-1} & 1.0 \leq x \leq 4 \\ &= (0.069308 \ln^2 x + 0.317911 \ln x + 0.63102)^{-1} & 0.4 \leq x < 1.0 \\ &= -1.0336 \ln x + 1.54055 & x < 0.4 \end{aligned} \quad (10)$$

ただし $x = T \cdot k / \varepsilon$ とした、式 (8) (9) は文献 6 より採ったものである。また Ω_η は文献 7 の表より近似式を作製したもので 0.2% 以下の誤差である。

3. 混合ガスの物性値

3-1 比熱とエンタルピー

各成分の比熱が C_{pi} で与えられると、混合ガスでは

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_i C_{pi} \quad (11)$$

である。またエンタルピーは

$$H = \sum_{i=1}^n x_i (H_T^0 - H_0^0)_i \quad (12)$$

総エンタルピーは上式に生成熱を加えて

$$H_i = \sum_{i=1}^n x_i (H_T^0 - H_0^0)_i + \sum_{i=1}^n x_i \Delta H_{fi} \quad (13)$$

であり、生成熱の分が増加することになる。これは、式 (12) が組成変化のないときに表現されることに比較される。平衡のまま温度の変化を生じると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} H_i &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{dx_i}{dT} \cdot (H_T^0 - H_0^0)_i + x_i \frac{d}{dT} (H_T^0 - H_0^0)_i \right) \\ &\quad + \sum_{i=1}^n \Delta H_{fi} \frac{dx_i}{dT} \quad (14) \end{aligned}$$

となる。これは平衡比熱 C_{peq} として表せ、

$$\begin{aligned} C_{peq} &= \left(\frac{dH_i}{dT} \right)_p = \sum_{i=1}^n \left\{ (H_T^0 - H_0^0)_i \frac{dx_i}{dT} + x_i C_{pi} \right\} \\ &\quad + \sum_{i=1}^n \Delta H_{fi} \frac{dx_i}{dT} \quad (15) \end{aligned}$$

通常の意味の定圧比熱と比較して、次の式の分だけが

$$\sum_{i=1}^n \left\{ (H_T^0 - H_0^0)_i + \Delta H_{fi} \right\} \frac{dx_i}{dT}$$

増加してくる。平衡時には無限の速さの反応速度を考え

たのと同じであるが有限の速さの反応がおきた場合も同様であるので実状にあった比熱は式 (14) より求めることにする。なお式 (11) で表わされた比熱は凍結比熱 C_{pf} とする。

3-2 エントロピーと自由エネルギー

エントロピーは、各成分については式 (13) で示されるが混合ガスにおいては、混合ガスでは圧力の影響をうける。各成分はその分圧に相当する圧力をもっていると考えられ、

$$S = \sum_{i=1}^n x_i (S_{pi}^0 - R \ln x_i P) \quad (16)$$

であり、自由エネルギーは、混合ガスのエンタルピー (式 (12)) エントロピー (式 (16)) を用いて式 (4) と同様に求めることができる。

3-3 粘度と熱伝導率

混合ガスの粘度で最もよく用いられるものは Wilke⁸⁾ の式である。

$$\eta_n = \sum_{i=1}^n \left\{ \eta_i^0 / \left[1 + \sum_{j=1}^n \phi_{ij} \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \right] \right\} \quad (17)$$

$$\phi_{ij} = \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 / 2\sqrt{2} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{1/2}$$

熱伝導率は Brokaw の近似式を用いて計算した。この計算方法は式 (9) による並進運動の λ_{tr} と内部自由度の λ_{int} にわけて、

$$\lambda_{tr} = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_{tri}}{1 + \sum_{j=1}^n \phi_{ij} (x_i/x_j)} \quad (18)$$

$$\phi_{ij} = \zeta_{ij} \left[1 + 2.41 \frac{(M_i - M_j)(M_i - 0.142M_j)}{(M_i + M_j)^2} \right]$$

$$\lambda_{int} = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_{inti}}{1 + \sum_{j=1}^n \zeta_{ij} (x_j/x_i)} \quad (19)$$

$$\zeta_{ij} = \frac{[1 + (\lambda_{tri}/\lambda_{rj})^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4}]^2}{2\sqrt{2} (1 + M_i/M_j)^{1/2}}$$

と示される。全体の熱伝導率は

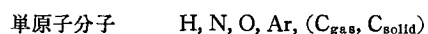
$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{int} \quad (20)$$

である。

4. 平衡計算の方法

4-1 燃焼の空気と燃料

一般の燃焼では最も多いのは炭化水素—空気の燃焼である。そのため本報告でも条件は空気—炭化水素系を想定することにした。燃焼ガス温度が最高 4000°K 程度まで高められるとしてこの温度で 10^{-9} (体積分率) 以上出現する物質を考えると



同一二原子分子	H ₂ , N ₂ , O ₂ , (C ₂)
異二原子分子	OH, CO, NO
三原子分子	H ₂ O, CO ₂ , (HCN)
多原子分子	(C ₂ H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , NH ₃)

である。()の中には特殊な条件下では考える必要がある。また、燃焼ガスに導電率をよくするためにカリウム化合物を加えると

添加物により生成される分子 K, KOH, OH⁻, e⁻, K⁺ の 5 種類をさらに考える必要がある。

酸化剤である空気の組成は、詳細には多くの微量分子まで考慮する必要があるが、燃焼の行なわれる場所等の考慮、計算精度を考えると次の組成で十分である。

空気中の成分	窒素 N ₂	78.09% 体積
	酸素 O ₂	20.95%
	アルゴン Ar	0.96%

ここで、燃料と空気の化合量論式は、燃料を C_m'H_nO_oN_p とすると

$$C_m'H_nO_oN_p + \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) \left[O_2 + 3.7274 N_2 + 0.0458 Ar\right] \\ \rightarrow m'CO_2 + \frac{n}{2}H_2O + 3.7274 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) \\ + \frac{p}{2}N_2 + 0.0458 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) Ar \quad (21)$$

である。そのため燃料 1 モルに対して $4.7619 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right)$ モルの空気が必要空気量として求まる。この空気量を L_{min} とすれば、空気比 φ を用いて

$$L = \varphi L_{min} \quad (22)$$

として空気量を定めることができる。

4-2 原子モルバランスと全圧式

燃焼の入力と出力の原子バランスをとる。

$$\text{入力: C 炭素} \quad N_C = m' \quad (23-1)$$

$$\text{H 水素} \quad N_H = n \quad (23-2)$$

$$\text{O 酸素} \quad N_O = 2 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) \varphi + p \quad (23-3)$$

$$\text{N 窒素} \quad N_N = 7.4548 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) \varphi + p \quad (23-4)$$

$$\text{Ar アルゴン} \quad N_{Ar} = 0.0458 \left(m' + \frac{n}{4} - \frac{o}{2}\right) \varphi \quad (23-5)$$

$$\text{出力: C 炭素} \quad m_{CO} + m_{CO_2} \quad (24-1)$$

$$\text{H 水素} \quad m_H + m_{OH} + 2(m_{H_2} + m_{H_2O}) \quad (24-2)$$

$$\text{O 酸素} \quad m_O + m_{OH} + m_{NO} + m_{CO} + 2m_{O_2} + m_{H_2O} + 2m_{CO_2} \quad (24-3)$$

$$\text{N 窒素} \quad m_N + m_{NO} + m_{N_2} \quad (24-4)$$

$$\text{Ar アルゴン} \quad m_{Ar} \quad (24-5)$$

である。 m_i は i 成分のモル数を示す。入力と出力の値は等しくなる。つまり式 (23) の各式の比と式 (24) の各式の比が等しくなる。また、平衡定数の定義の関係(後述)で、各成分のモル和もしくは各成分分圧の和すなわち全圧が必要となる。全圧式は

$$P \frac{m_j}{\sum_{i=1}^n m_i} = p_j, \sum p_j = P \quad (25)$$

で示される。ここでモル濃度 m_j^* を考えると

$$m_j^* = \frac{p_j}{RT} = \text{mol}/m^3 \quad (26)$$

という状態式によって定義される。以上が平衡計算に必要な準備項目である。

4-3 平衡式と平衡定数

式 (7) で定義された平衡定数は定圧平衡定数であるため、各反応式における平衡の定義は分圧でなされる。これを表 3 に示す。ここで示す反応式は 12 成分用のものであり、特殊な場合は成分が増すため平衡式も増す必要を生じる。平衡式の必要な数は、モルバランス式の数と全圧式と、それらの式に含まれる未知数の数の差となり

$$(\text{平衡式の数}) = (\text{未知成分の数}) - (\text{モルバランスの数})$$

$$(\text{モルバランス式の数}) = (\text{原子の種類の数}) \quad (27)$$

と求められる。12 成分では 7 式必要である。表 3 で定義される反応に關しての定圧平衡定数は式 (7) で求められた平衡定数を用いたとせば

$$K_{P_1} = \frac{K_{PH_2} \sqrt{K_{PO_2}}}{K_{PH_2O}} \quad (28)$$

のように組みなおされたものである。また以下の計算において、平衡定数はモル数で定義しておいた方がよいので、本計算に用いる平衡定数を定義する。この平衡定数は通常定義される形のものではなく、本計算手法のために特別に定義したものである。

$$K_1 = \frac{m_{H_2} \sqrt{m_{O_2}}}{m_{H_2O}} \quad (29)$$

例として表 3 の 1 番では式 (29) とするが、この平衡定

$$K_1 = K_{P_1} \left(\frac{\sum_{i=1}^n m_i}{P} \right)^{1/2} \quad (30)$$

数と定圧平衡定数との関係は、

となる。そのため表 3 に各反応式における K_i と K_{P_i} の関係を付記した。

表3 反応式と平衡定数

番号	反応式	平衡定数の定義	
1	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$	$K_{p_1} = \frac{p_{H_2O} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2}}$	$K_1 = K_{p_1} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
2	$OH + \frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H_2O$	$K_{p_2} = \frac{p_{OH} \sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}}$	$K_2 = K_{p_2} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
3	$CO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO_2$	$K_{p_3} = \frac{p_{CO} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{CO_2}}$	$K_3 = K_{p_3} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
4	$O \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2$	$K_{p_4} = \frac{p_O}{\sqrt{p_{O_2}}}$	$K_4 = K_{p_4} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
5	$N \leftrightarrow \frac{1}{2} N_2$	$K_{p_5} = \frac{p_N}{\sqrt{p_{N_2}}}$	$K_5 = K_{p_5} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
6	$H \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$	$K_{p_6} = \frac{p_H}{\sqrt{p_{H_2}}}$	$K_6 = K_{p_6} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right)^{2/1}$
7	$NO \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} N_2$	$K_{p_7} = \frac{p_{NO}}{\sqrt{p_{O_2} p_{N_2}}}$	$K_7 = K_{p_7}$

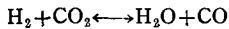
4-4 平衡計算

全モル数 $\sum_{i=1}^n m_i$ を未知数とし、式 (23) と式 (24) の比例定数 1 として平衡計算を行なうことにする。

燃焼ガスの組成は空気比 φ が 1 を境として大きく変化するため、単一の解法では複雑になり、誤差を生じやすい。そのため、空気比 φ が 1 以下の場合と 1 以上の場合に分けて別々の取束法を用いた。

4-4-1 $\varphi < 0.95$ の場合

この場合酸素 O_2 はほとんど発生しないため、仮定値を Σm にとることとし、この Σm は、水性ガス反応より求める。



$$K_{水性} = \frac{m_{H_2O} m_{CO}}{m_{H_2} m_{CO_2}} = \frac{K_{P3}}{K_{P1}} \quad (31)$$

で、最初の計算は、 N_2, H_2, H_2O, CO, CO_2 の 5 成分が主となるため

$$N_C = m_{CO} + m_{CO_2} \quad (32-1)$$

$$N_{H'} = N_H - m_H - m_{OH} - m_{OH} = 2(m_{H_2} + m_{H_2O}) \quad (32-2)$$

$$N_{O'} = N_O - m_O - m_{OH} - m_{NO} - 2m_{O_2} = m_{CO} + m_{H_2O} + 2m_{CO_2} \quad (32-3)$$

$$N_{N'} = N_N - m_N - m_{NO} = 2m_{N_2} \quad (32-4)$$

$$N_A = m_{Ar} \quad (32-5)$$

として式 (31) に (32-1)~(32-3) を代入して解くと

$$m_{CO_2} = \frac{1}{2(1-K_{水性})} [\sqrt{(N_{O'} + AK_{水性})^2 + 4(K_{水性}-1)N_C B} - N_{O'} - AK] \quad (33)$$

ただし $A = \frac{1}{2} N_{H'} + N_{O'} - N_C, B = N_{O'} - N_C$

と求まり

$$m_{CO} = N_C - m_{CO_2}$$

$$m_{H_2} = \frac{1}{2} N_{H'} - N_{O'} + N_C + m_{CO_2}$$

$$m_{H_2O} = \frac{2}{1} N_{H'} - m_{H_2} \quad (34)$$

$$m_{N_2} = \frac{1}{2} N_{N'}$$

$$m_A = N_A$$

となる。このとき $K_{水性} = K_{P3}/K_{P1}$ で Σm を含まないので予め Σm を計算する必要はない。式 (34) より求めた 6 成分より表 3 を用いて残りの 6 成分を求めることができるがこの時 Σm が必要となる。そのため

$$\Sigma m = m_{N_2} + m_{H_2O} + m_{H_2} + m_{CO} + m_{CO_2} + m_{Ar} \quad (35)$$

$$= N_C + \frac{1}{2} N_{H'} + \frac{1}{2} N_{N'} + N_A$$

として、 $K_i (i=1, 7)$ を計算して

$$m_{O_2} = m_{H_2O} / m_{H_2} \cdot K_1 \quad (36)$$

$$m_{OH} = K_2 m_{H_2O} / \sqrt{m_{H_2}} \quad (36-2)$$

$$m_O = K_4 \sqrt{m_{O_2}} \quad (36-3)$$

$$m_N = K_5 \sqrt{m_{N_2}} \quad (36-4)$$

$$m_H = K_6 \sqrt{m_{H_2}} \quad (36-5)$$

$$m_{NO} = K_7 \sqrt{m_{O_2} m_{N_2}} \quad (36-6)$$

と求められる。これにより

$$\Sigma m' = N_C + N_H + N_N + N_{Ar} - m_{H_2O} - m_{N_2} + m_{O_2} + m_O - m_{H_2} \quad (37)$$

を計算し、この $\Sigma m'$ を仮定した Σm の間に

$$\left| \frac{\Sigma m'}{\Sigma m} - 1 \right| < \epsilon \quad \epsilon = 10^{-6} \quad (38)$$

なる関係が成立つ時を計算終了とする収束計算をさせる。仮定を変えるために、求まった成分より式 (32-1) ~ 式 (32-5) を改めて計算しなおす。

以上の計算方法の限界は式 (33) の根号の中が負になるときであるが、根号中には温度の関数である $K_{水}$ と燃料と空気の成分が含まれている。この中でいかなる温度でも解けないのは

$$N_0 > N_C \text{ および } 0.23N_H + N_C < 0.5N_0 \quad (39)$$

である。これは、 φ がきわめて小さく工学上のほとんど問題において式 (39) が成立する条件は HC が多く発生するガス化の条件を除いてほとんどない。上の条件が成り立つときは 4-1 項に示した成分の中で () をつけたものまで考慮する必要が次じるがここでは考慮に入れない。

4-4-2 $\varphi > 0.95$ の場合

空気比が 0.95 以上になると酸素量が増す。そのために O_2 を解きはじめに注目すればよい。まず前項と同様に注目する成分を出す。

$$N_2, CO_2, H_2O, O_2, CO, Ar$$

これより原子バランスを求めると

$$N_C = m_{CO} + m_{CO_2} \quad (40-1)$$

$$N_{H'} = 2m_{H_2O} = N_H - 2m_{H_2} - m_{OH} - m_H \quad (40-2)$$

$$N_0' = 2(m_{CO_2} + m_{O_2}) + m_{H_2O} + m_{CO} = N_O - m_{OH} - m_{NO} - m_O \quad (40-3)$$

$$N_{N'} = 2m_{N_2} = N_N - m_{NO} - m_N \quad (40-4)$$

$$N_A = m_{Ar} \quad (40-5)$$

となる。そこで表 3 の 3 番目つ反応式を用いて $\sqrt{m_{O_2}}$ についての式とする。 $\sqrt{m_{O_2}}$ を x とおくと

$$2x^2 + 2K_3x^2 + (N_C + A)x + AK_3 = 0$$

$$A = \frac{1}{2}N_{H'} + N_C - N_0' \quad (41)$$

この式を解いて m_{O_2} を求める。すると

$$m_{N_2} = \frac{1}{2}N_{N'} \quad (42-1)$$

$$m_{CO_2} = \frac{1}{2}N_0' - m_{O_2} \quad (42-2)$$

$$m_{H_2O} = \frac{1}{2}N_{H'} \quad (42-3)$$

$$m_{CO} = N_C - m_{CO_2} \quad (42-4)$$

$$m_{Ar} = N_A \quad (42-5)$$

となり、

$$m_{H_2} = (K_1 m_{H_2O} / \sqrt{m_{O_2}})^2 \quad (43)$$

と式 (36-2) ~ 式 (36-6) を用いて全成分が求まるので $\varphi < 0.95$ の場合と同様にして収束計算する。ここで、式

(41) と吟味してみると、 $A \leq 0$ であるために、3 次式の 3 根のうちで (3 根をもてば) 2 根は負となりまた正根は唯一となる。また常に根は存在するため、式 (41) は無条件に成立する。

4-4-3 新しい計算方法と収束方法について

ここに示す収束法は、著者らが新しく開発した計算方法と結びつけた収束方法であり、それは計算時間が非常に短かくてすむ利点をもつ。この方法は 2 次のニュートン法を原理としているが、平衡計算という特殊事情と、ニュートン法による能率を上げるため著者らが考え出した初期値を仮定するための一連の式 (式 (32), 式 (40)) を用いるために、一次のニュートン法という簡単な方法で、収束の速い方法に帰着する。

初期値の仮定をした後では空気圧によらず方法は 1 つである。 $\sqrt{m_{O_2}} = x, \sqrt{m_{H_2}} = y$ とおいてすべての成分濃度を x と K_i ($i=1 \sim 7$) で表わすとき水素の原子バランスを表わすと式 (24-2) より

$$2\left(1 + \frac{x}{K_1}\right)y^2 + \left(K_6 + \frac{K_2}{K_1}\right)y - N_H = 0 \quad (44)$$

炭素バランスは式 (24-1) より

$$m_{CO_2}\left(\frac{K_3}{x} + 1\right) - N_C = 0 \quad (45)$$

窒素バランスは $\sqrt{m_{N_2}} = z$ とおくと式 (24-4) より

$$2z^2 + (xK_7 + K_5)z - N_N = 0 \quad (46)$$

となる。ここで仮定する値を Σm と x と考えると、 Σm の仮定により K_i ($i=1 \sim 7$) が、 x の仮定により、 y, z, m_{CO_2} が求められ、すべての成分が算出できる。ここで、

$$f = m_{CO_2}' - m_{O_2} \quad (47)$$

$$g = \Sigma m' - \Sigma m$$

とする。' のないのは仮定した値、' は、算出された成分より改めて求められた値である。つまり

$$f = \frac{1}{2} [N_0 - N_C - (m_O + m_{NO} + m_{OH} + m_{H_2O} + m_{CO_2}) - m_{O_2}] \quad (48)$$

$$g = (N_C + N_H + N_N + N_A - m_{H_2O} - m_{N_2} + m_{O_2} + m_O - m_{H_2}) - \Sigma m \quad (49)$$

であり、 f, g はそれぞれ Σm と x の関数である。また f と g がそれぞれ 0 になるときの Σm と x の解であることにより、2 次の Newton 法を通用する。今、真の値と仮定値との誤差をそれぞれ $\Delta \Sigma m, \Delta X$ と表わすと、 f, g をそれぞれ微分して

$$\Delta \Sigma m \frac{\partial f}{\partial \Sigma m} + \Delta X \frac{\partial f}{\partial X} = \Delta f$$

$$\Delta \Sigma m \frac{\partial g}{\partial \Sigma m} + \Delta X \frac{\partial g}{\partial X} = \Delta g \quad (50)$$

である。ところがこの式中 Σm に関する式は、式 (33)、

式 (41) を見てもわかるように、これらの式で計算された m_{CO_2} と x の誤差は、 N_H', N_O', N_{HO} と、 N_N, N_O, N の差である微小成分の見積り誤差ということになる。これらの成分はモル分率で高々1%であるので(4000°K 近くの高温では10%を超える場合もあるが10数%程度)見積りを最初に0としても見積り偏差は少なく、 Σm の修正分 $\Delta \Sigma m$ は微小である。また、その上、表3に示すように Σm の修正分が小さければ平衡定数にもそれほど変動はないため $\partial f/\partial \Sigma m, \partial g/\partial \Sigma m$ もきわめて小さい。($\partial f/\partial X$ にくらべて $10^{-4} \sim 10^{-26} \rightarrow 0$ 程度) そのため、 Σm に関する微分項を式 (50) より消去すると f については次のようになる。

$$\Delta X \frac{\partial f}{\partial x} = \Delta f = f \text{ より } \sqrt{m_{O_2}} - x_{真} = \frac{f}{(\partial f/\partial x)} \quad (51)$$

である。そこで $\partial f/\partial X$ を求めると式 (48) より

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial m_{O_2}}{\partial X} + \frac{\partial m_{NO}}{\partial x} + \frac{\partial m_{OH}}{\partial y} + \frac{\partial m_{H_2O}}{\partial x} + \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial x} \right] - \frac{\partial m_{O_2}}{\partial x} \quad (52)$$

この各項を表3と式 (44)~式 (46) より求めると、

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{1}{2} \left[K_4 + K_7 \left(z + x \frac{\partial z}{\partial x} \right) + \frac{K_2}{K_1} \left(y + x \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{1}{K_1} \left(y^2 + 2xy \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial x} \right] - 2x \quad (53)$$

ただし

$$\frac{\partial y}{\partial x} = - \left[2y^2 \frac{1}{K_6} + y \frac{K_2}{K_1} \right] / \left[4 \left\{ \left(1 + \frac{x}{K_6} \right) y + K_6 + \frac{K_2}{K_1} \right\} \right]$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -K_7 z / (4z + xK_7 + K_5)$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial x} = K_3 m_{CO_2} / (K_3 + x)$$

となる。これより新たに仮定する x' は

$$x' = x - \frac{f}{(\partial f/\partial x)} \quad (54)$$

また g については f と同じようにして式 (49) より

$$g = N_O + N_H + N_A - \left(\frac{x}{K_1} + 1 \right) y^2 + x^2 + K_4 x - z^2 - \Sigma m \quad (55)$$

これを x で微分すると

$$\frac{\partial g}{\partial x} = - \left\{ \frac{y^2}{K_1} + 2g \left(\frac{x}{K_1} + 1 \right) \right\} \frac{\partial y}{\partial x} + 2x + K_4 - 2z \frac{\partial z}{\partial x} \quad (56)$$

となる。これより式 (51) と同様に新しい $\Sigma m'$ は

$$\Sigma m' = \Sigma m - \frac{g}{(\partial g/\partial x)} \quad (57)$$

とする。収束の条件は、式 (38) で見つめることができるが Σm の値は大きく、修正分 $\Delta \Sigma m$ は小さいので、

Σm の誤差のみではなく、影響をつよくうける H_2 と O_2 についての誤差も入れて

$$\left| \frac{\Sigma m'}{\Sigma m} - 1 \right| + \left| \frac{m_{H_2}'}{m_{H_2}} - 1 \right| + \left| \frac{m_{O_2}'}{m_{O_2}} - 1 \right| < \epsilon \quad (58)$$

とする。 m_{H_2} と m_{O_2} はそれぞれ y^2, x^2 である。

4-4-4 プログラムと誤差、収束回数について

プログラムの流れ図は図1に示す。この流れ図では同じ燃焼条件で温度または圧力のみを変化させたときに、連続計算を能率的に行なわせるように考えてある。

計算誤差は、式 (58) で決める値のようになるが収束

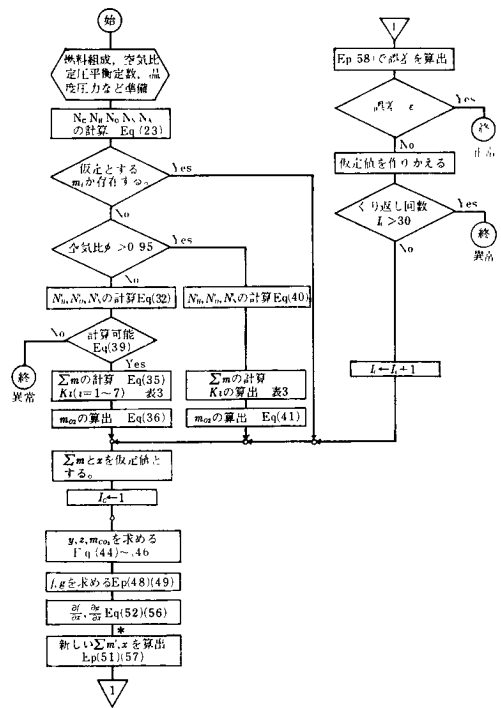


図1 平衡計算の流れ図

回数との関係を示すと図2のようになる。またこの図には旧手法としてニュートン法を使用せずに、各成分を求め、その値より m_{O_2} または m_{H_2} と Σm を改めて求め、それを仮定値として逐次計算を行なった方法と本論文の方法と比較してある。旧手法において、比較的比い温度では収束が速いが、収束終了時の収束速度は新しい手法に比較しておそくなり、不安定成分である H, N, O などの増加する高温では、収束しなくなる。新手法は、低温 ($\varphi=1$ の時に限り) では旧手法よりも収束回数の大きい時があったが高温では非常に速く収束し、高温になればなるほど利点が増した。

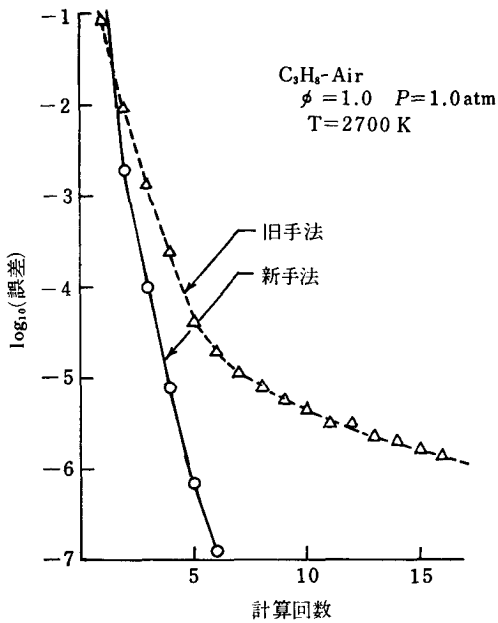


図 2-a 計算の収束状態

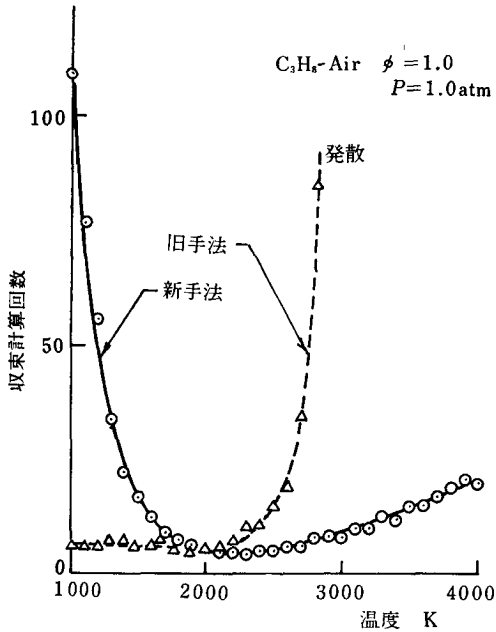


図 2-b 温度と収束の計算回数

5. 平衡計算の結果

図 3 に一連の計算の結果を示す。これらの結果を見てもわかるように、低い温度 (2000 数百 K) では空気比により、CO, H₂ など水性ガス反応に寄与する分子の濃度は顕著に変化し、特に $\phi < 1$ では H₂ が $\phi > 1$ では O₂

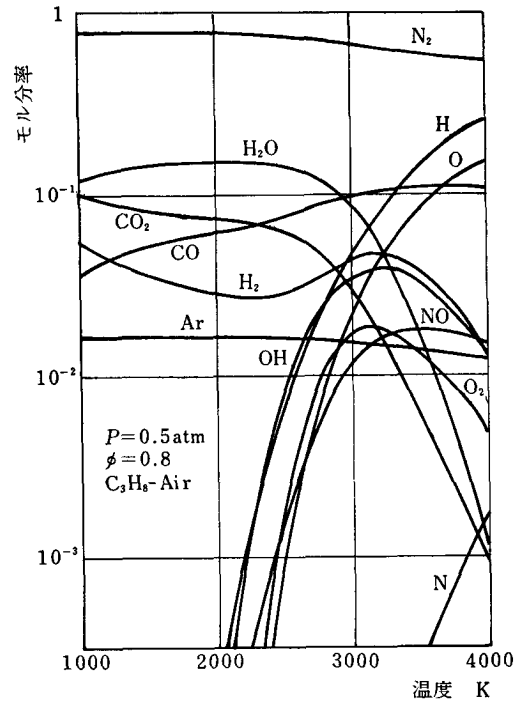


図 3-a 成分濃度 (I)

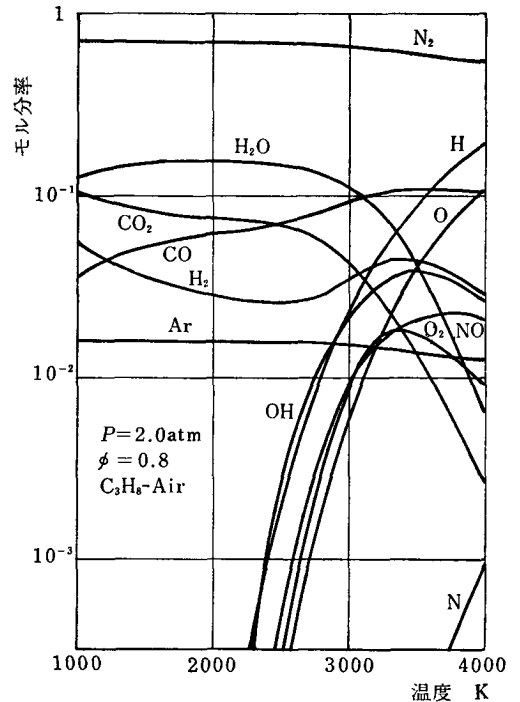


図 3-b 成分濃度 (II)

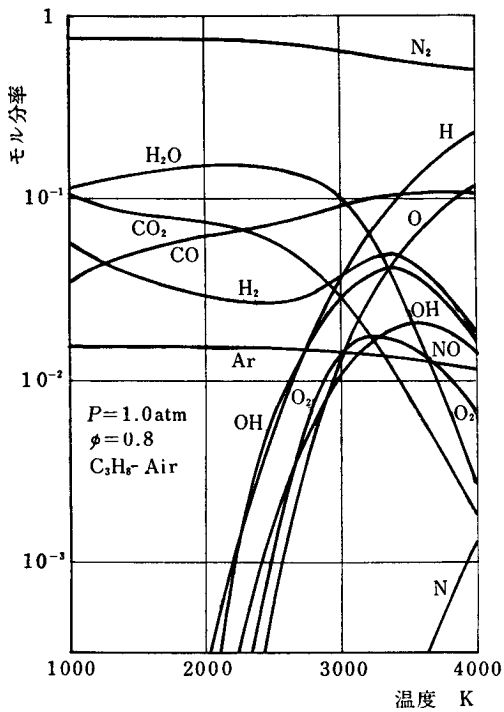


図 3-c 成分濃度(III)

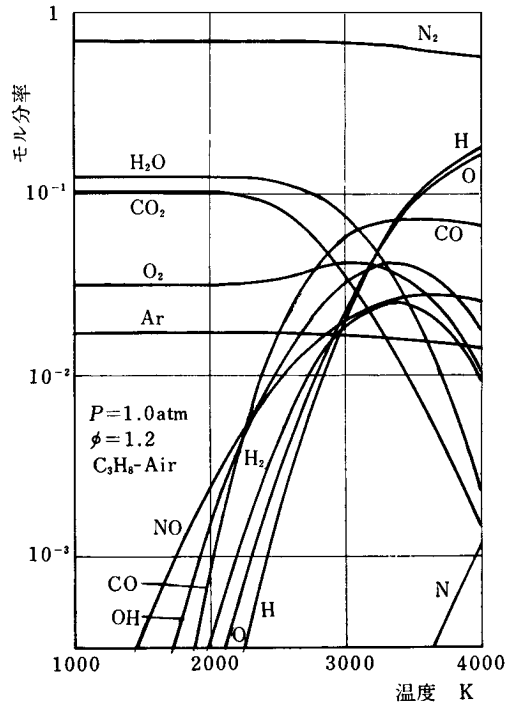


図 3-e 成分濃度(V)

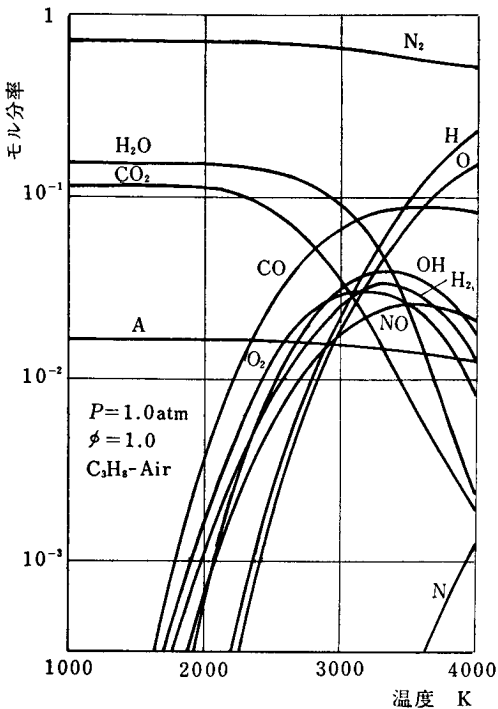


図 3-d 成分濃度(IV)

が最も大きく変化する。そのため計算方法として、各々の場合にこれらの量を仮定値としてもってくるのは最善の方法であるとは言いがたいが、他の量をもってくる多次の方程式を解くような式の組立方になってしまうため、アルゴリズムを簡単にし、かつ処理時間を短くするという工夫をした。図 2b に示した旧手法⁹⁾との比較をしたが旧手法においては O_2 濃度または H_2 濃度を仮定してその量を計算結果と比較しつつ収束させてゆく方法であるが、高温になると計算結果がそれらの濃度に敏感になってくるため、収束させるために複雑な技術が必要とする。また従来よく用いられている SOR 法などの緩和法においても大巾な緩和を行わなくてはならなくなる。図 2b は緩和係数を 0.5 とした場合の図である。新しい方法においては、微分による方法であるため、微分での改善量は、 O_2 濃度に対して比例することになり、 O_2 または H_2 の濃度が大きいほど改善の割合が増すことより高温での収束状態は極めてよくなる。図 3 の一連の計算は温度 2200K 以下は旧手法で 2200K 以上は新手法で行なったもので平衡定数などの計算を含めて 800K から 4000K まで 4 条件で計算するのに約 17 分必要とした。(FACOM230-28 において) これより、収束計算 1 回につき約 17ms の時間がかかることになるが、従来の方法で同一の計算をするのに FACOM230-28 相当

で40分前後かかることと比較して極めて速くなった。

6. 物性値の計算結果

平衡計算の結果より2章でのべた式を用いて物性値の計算を行なった。各物性値を図4～図9に示す。各々の図中には空気比 ϕ 及び圧力の影響を示した。各々の影響のないものは示してない。図9中にある数値は増熱比を示す。それは

$$\phi_B = \frac{M \Sigma H_{tb}}{\Sigma H_{tu}} - 1 \quad (59)$$

M: 燃焼ガスのモル数 (燃料1モルから生成される)

ΣH_{tb} : 燃焼ガス1モルの全エンタルピ

ΣH_{tu} : 未燃混合気のエンタルピ (燃料1モルに対して)

と定義される。これは実際の燃焼器において、空気予熱、火災の直接加熱などを行なった場合とか、損失熱があった場合、それらの熱量を 0°C , 1気圧の未燃混合気の燃焼熱量と比較して

$$\phi_B = \frac{\text{加えた熱量} + \text{燃焼熱量}}{\text{燃焼熱量}} - 1 \quad (60)$$

と同じ意味をもっているため、標準状態に対する熱効率と同じ意味をもつことになる。そのため熱効率 η_{th} が求められると $\eta_{th} - 1$ を増熱比 ϕ_B として図9より理論燃焼温度を求めることができる。

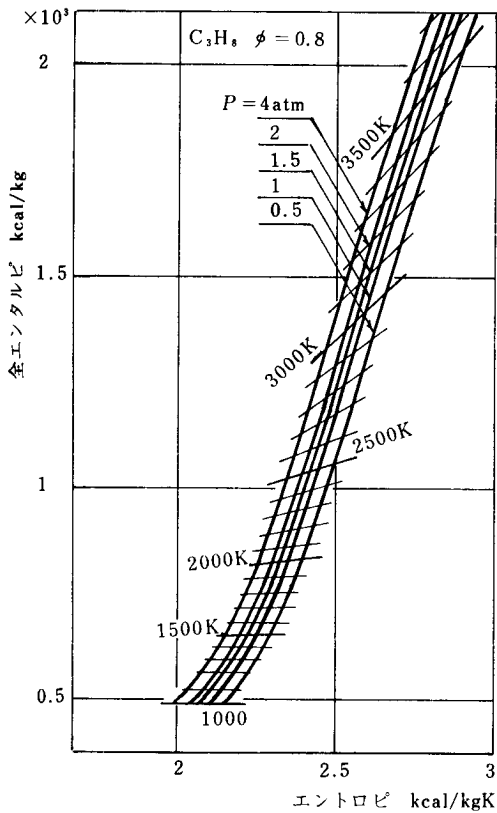


図4-a 燃焼ガスの H-S 線図 ($\phi=0.8$)

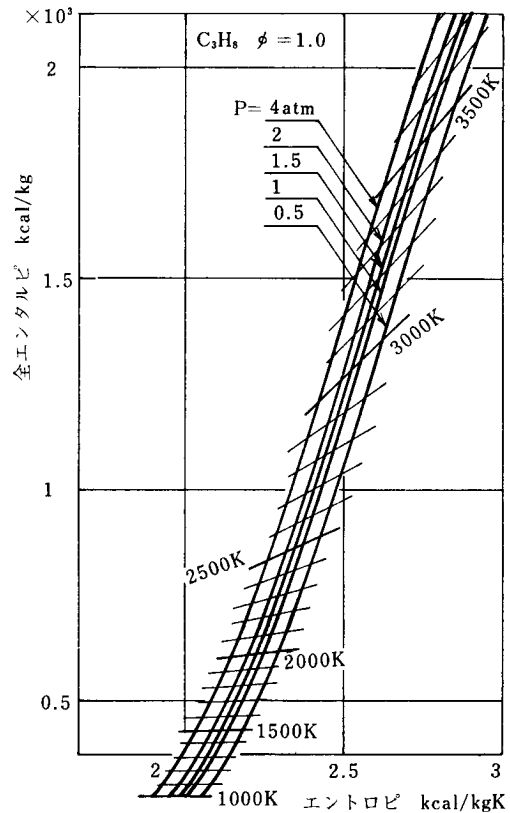


図4-b 燃焼ガスの H-S 線図 ($\phi=1.0$)

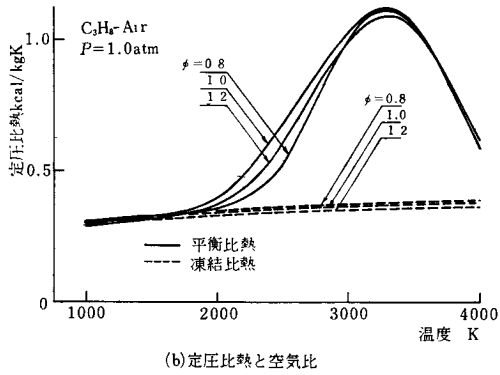
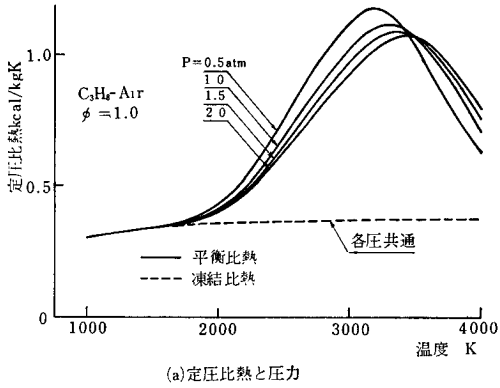


図5 定圧比熱

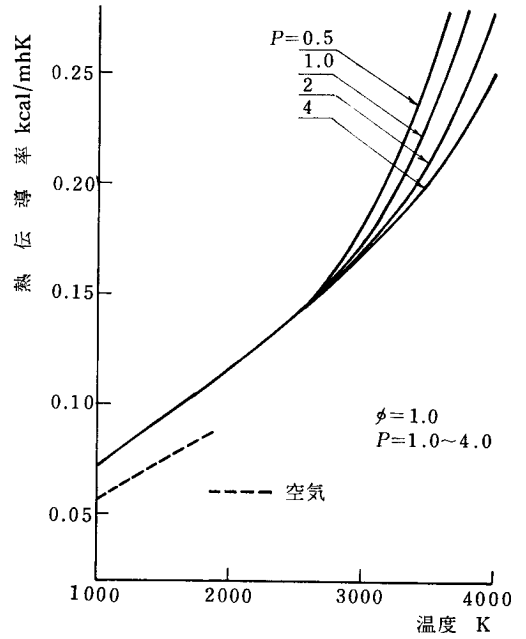


図7 熱伝導率

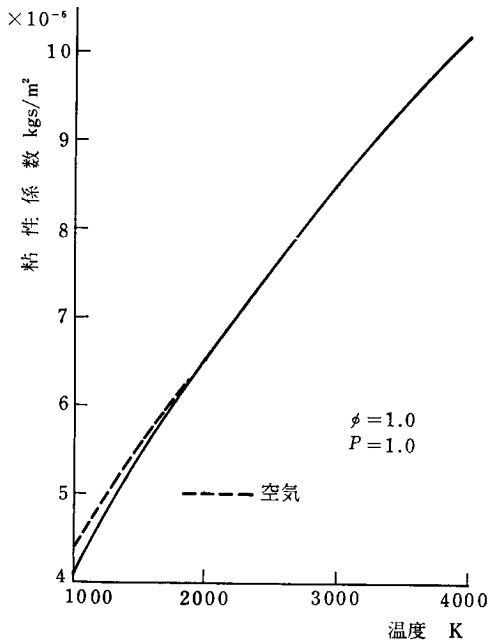


図6 粘性係数

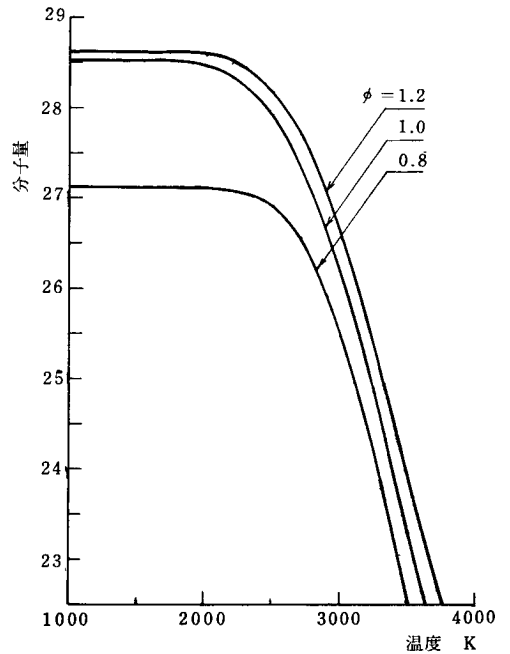


図8 分子量

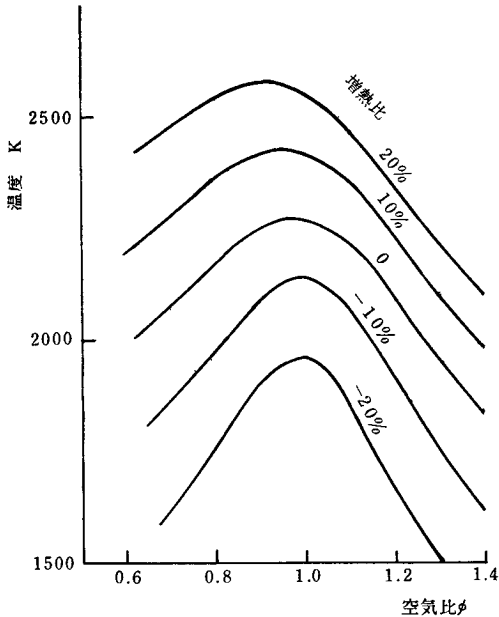


図9 理論燃焼温度

7. 火炎のイオンについて

通常の火炎では、熱電離によってイオン化が存在し、電子濃度として、 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ のモル分率をもつが、¹⁰⁾火炎の電氣的性質を利用する MHD 発電、電気増熱火炎などで必要とする濃度からは不足しているため火炎中にアルカリ金属の化合物を少量添加して電氣的性質の改善を行なうことがある。この状態における平衡計算の方法と結果を示す。

7-1 平衡計算 (イオン化)

添加物としてイオン化ポテンシャルの小さなカリウム化合物を採用する。特にここでは、KOH を考える。するとカリウムの原子モルバランスは

$$\text{入ったカリ量 } N_K = m_{\text{KOH}}^* \quad (61)$$

燃焼ガス中 $m_{\text{KOH}} + m_K + m_{\text{K}^+}$ であり、他に O と H の原子バランスに、式 (24) の代りに

$$\text{酸素 } 2(m_{\text{O}_2} + m_{\text{CO}_2}) + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CO}} + m_{\text{NO}} + m_{\text{OH}} + m_{\text{O}} + m_{\text{KOH}} + m_{\text{O}} \quad (62-1)$$

$$\text{水素 } 2(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2}) + m_{\text{OH}} + m_{\text{H}} + m_{\text{KOH}} + m_{\text{OH}^-} \quad (62-2)$$

を加え、電荷のバランス式

$$m_{\text{K}^+} = m_{\text{OH}^-} + m_{\text{e}^-} \quad (63)$$

と全モル式

$$\begin{aligned} \Sigma m = & m_{\text{H}} + m_{\text{N}} + m_{\text{O}} + m_{\text{OH}} + m_{\text{CO}} + m_{\text{NO}} \\ & + m_{\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CO}_2} \quad (64) \\ & + m_{\text{KOH}} + m_{\text{K}} + m_{\text{K}^+} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{e}^-} \end{aligned}$$

平衡定数式には表3に加えて

$$K_7 = \frac{m_{\text{OH}} \cdot m_{\text{K}}}{m_{\text{KOH}}} = K_{P7} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) = \frac{K_{\text{OH}} K_{\text{K}}}{K_{\text{KOH}}} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) \quad (65-1)$$

$$K_8 = \frac{m_{\text{OH}} m_{\text{e}^-}}{m_{\text{OH}^-}} = K_{P8} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) = \frac{K_{\text{OH}} K_{\text{e}^-}}{K_{\text{OH}^-}} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) \quad (65-2)$$

$$K_9 = \frac{m_{\text{K}} + m_{\text{e}^-}}{m_{\text{K}}} = K_{P9} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) = \frac{K_{\text{K}} + K_{\text{e}^-}}{K_{\text{K}}} \left(\frac{\Sigma m}{P} \right) \quad (65-3)$$

を代入する。これらをまとめて $m_{\text{e}^-} = x$ として

$$\frac{m_{\text{OH}}^2}{K_7 K_8 K_9} x^2 + \left(\frac{m_{\text{OH}}}{K_7 K_9} + \frac{m_{\text{OH}}}{K_8} \right) x + 1 - N_{\text{K}} = 0 \quad (66)$$

を解けばよい。このとき、式 (44)~式 (46) 中の N_{H} , N_{C} , N_{N} はそれぞれ

$$\begin{aligned} N_{\text{H}}^* & \leftarrow N_{\text{H}} - m_{\text{KOH}} - m_{\text{OH}^-} \\ N_{\text{C}}^* & \leftarrow N_{\text{C}} \\ N_{\text{N}}^* & \leftarrow N_{\text{N}} \end{aligned} \quad (67)$$

でおこなおすとともに式 (48) 中の N_0 と式 (49) は

$$N_{\text{O}}^* \leftarrow N_{\text{O}} - m_{\text{KOH}} - m_{\text{OH}^-} \quad (68-1)$$

$$\begin{aligned} g = & (N_{\text{C}} + N_{\text{H}}^* + N_{\text{N}} + N_{\text{A}} + N_{\text{K}} - m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2} \\ & + m_{\text{O}} - m_{\text{H}_2} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{e}^-}) - \Sigma m \quad (68-2) \end{aligned}$$

とする。ここで加えた m_{KOH} , m_{K} , m_{K^+} , m_{OH^-} , m_{e^-} の 5

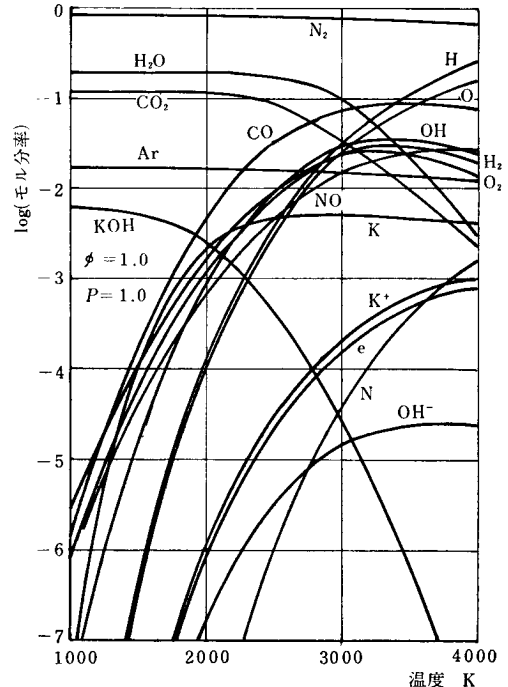


図10 平衡組成 (Kを加えたもの)

成分については微量のため式 (52)~式 (56) の微分式では0とおいて計算する。この結果を図10に示す。

7-2 電気伝導率

イオン化によって最も大切な燃焼ガスの性質の一つである電気伝導率を求める。電気伝導率はイオン-電子対、中性分子-電子対の2つに寄与され、それぞれを σ_{ei} , σ_{en} とすると

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_{ei}} + \frac{1}{\sigma_{en}} \quad (69)$$

で示される。

ここで σ_{ei} は Spitzer ガスの電気伝導率であり、¹¹⁾

$$\sigma_{ei} = 1.913 \times 10^4 \frac{(RT/e)^{3/2}}{\ln A}$$

$$\ln A = \ln \frac{1.239 \times 10^7 T^{3/2}}{\sqrt{n_e}} \quad (70)$$

n_e : 電子密度 electron/cc

で表わされる。また σ_{en} は

$$\sigma_{en} = n_e e \mu = 3.838 \times 10^{-8} \frac{n_e}{\sqrt{T \cdot \sum n_i Q_i}} \quad (71)$$

で示される。各々の分子の衝突断面積 Q_i は表4¹⁾ で示される。別に Frost¹²⁾ による衝突周波数 ν より求める方法も試みたが、ほぼ同じ値を得たのでここでは前者の式を用いた。その結果を図11に示す。

表4 各成分 Q_i と ν_i/N

成分	$Q_i \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$\nu/N \cdot 10^8 (\text{Frost})$
CO ₂	$(20-30) \frac{T-2000}{1000} + 30$	$1.7u^{-1/2} + 2.1u^{1/2}$
CO	$(9.5-8.6) \frac{T-2000}{1000} + 8.6$	$9.1u$
H ₂ O	$(48-63) \frac{T-2000}{1000} + 63$	$10u^{-1/2}$
OH	8	$8.1u^{-1/2}$
H ₂	$(12-11) \frac{T-2000}{1000} + 11$	$4.5u^{1/2} + 6.2u$
O ₂	3.9	$2.75u^{1/2}$
N ₂	6.9	$12u$
NO	5	$9.1u$
H	8	$42u^{1/2} - 14u^{1/2}$
O	$(17-24) \frac{T-2000}{1000} + 24$	$5.5u^{1/2}$
N	$(15-20) \frac{T-2000}{1000} + 20$	$5.5u^{1/2}$
K	250	160
KOH	250	$8u^{-1/2} + 160$

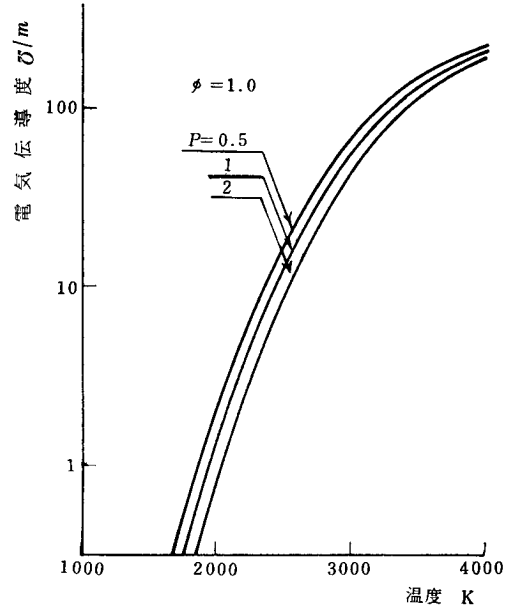


図11 電気伝導度

8. おわりに

本論文においては、燃焼工学上、必要欠くべからざる計算である平衡計算をできるだけ経済的に計算する方法について示した。それにより、従来の著書の方法においては非常に計算しにくかった領域まできわめて短かい計算時間で計算できることがわかった。また、燃焼ガスのもつ物理的性質については次のことがわかった。

- (1) 各種の空気比、圧力における h-s 線図を作成した。高温においては分子量の小さな成分の増加によりエンタルピは急激に増加する。
- (2) 定圧比熱では、高温度になると成分の変化に伴う反応熱を含んだ平衡比熱と凍結比熱の間に大きな差を成じる。
- (3) 増熱比を定義し、理論燃焼温度を各々の増熱比と空気比で計算することにより、実際の効率から理論平衡での温度を容易に求められる。
- (4) 従来あまり報告されていない粘性係数、熱伝導率もそれぞれ計算できた。

終りに当り、本論文で行なった計算は、本学電子計算センターの FACOM230-28 を用いた。協力して下さった方々に感謝します。

9. 記号

- C_p : 定圧比熱
- C_{peq} : 平衡定圧比熱

e : 電子の電荷
 f_0 : 式 (8)
 G_T^0 : TK における自由エネルギー
 H_T^0 : TK におけるエンタルピー
 $H_{T^0}^0$: TK における生成熱
 K_p : 定圧平衡定数
 L : 空気量
 M : 分子量
 m : モル数
 Σm : 全モル数
 N : 原子モル数
 k : ボルツマン定数
 n_e : 電子密度
 P : 全圧
 p : 分圧
 R : ガス定数
 Q : 衝突断面積
 S_T^0 : TK におけるエントロピー
 x : モル分率
 ϵ : Lennord-Jones ポテンシャル・誤差
 φ : 空気圧

ϕ_B : 増熱比
 η : 粘性係数
 μ : 易動度
 σ : 衝突直径, 電気伝導度
 λ : 熱伝導率
 $\lambda_{,r}$: 並進による寄与
 λ_{int} : 内部相互干渉による寄与

文 献

- 1) Gaydon, A. G. & Wolf hard. H. G., *Flames* 2nd edn (1960) Chapman and Hall, London
- 2) 谷下 工業熱力学 (応用編) (昭 48-6), 裳華房
- 3) Harker, J. H., *J. Inst. Fuel*, **42**, (1969), 183
- 4) 森, 大竹, 山本, 今仁 機論 **33**-252(昭 42-8), 1239
- 5) J. A. N. A. F. *Thermochemical Tables* (1965-8)
- 6) 蒔田 粘度と熱伝導率(昭 50-5), 培風館
- 7) Hirschfelder, J. O., Bird, R. B., Spotz, E. L. *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 968
- 8) Wilke, C. R., *J. Chem. Phys.*, **18**-4 (1950), 517
- 9) LP ガス便覧 日本 LP ガス協会, 第4章
- 10) 文献 4) と同じ
- 11) Spitzer, L., *Physics of Fully Ionized Gases*, (1962) John Wiley & Sons, Inc.
- 12) Frost, L. S., *J. Appl. Phys.*, **32**-10 (1961), 2029