水素/空気デトネーションにおける詳細化学反応モデルが与える影響 Influence of Detailed Chemical Reaction Model on Hydrogen-Air Detonation

清水 博志,青山学院大学,東京都世田谷区千歳台6-16-1,shimizu@cow.me.aoyama.ac.jp 坪井 伸幸,宇宙科学研究所,神奈川県相模原市由野台3-1-1,tsuboi@flab.eng.isas.ac.jp 林 光一,青山学院大学,東京都世田谷区千歳台6-16-1,hayashi@me.aoyama.ac.jp Hiroshi SHIMIZU, Dept. of Mech. Eng., Aoyama Gakuin Univ.,6-16-1,Chitosedai,Setagaya, Tokyo, 157-8572, Japan Nobuyuki TSUBOI, The Institute of Space and Astronautical Science., 3-1-1, Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa, 229-8510, Japan A. Kouichi HAYASHI, Dept. of Mech. Eng., Aoyama Gakuin Univ.,6-16-1,Chitosedai,Setagaya,Tokyo,157-8572, Japan

In the numerical simulation on detonation, it is important to choose an adequate chemical reaction model. Because computer performance has improved recently, detailed chemical reaction models are used generally now and are suggested by several researchers. In this paper, the cell size and detailed wave structures of hydrogen-air detonation for three detailed chemical reaction models (Stanford, Nagoya and modified Jachimowski models) were studied numerically by using one- and two-dimensional Euler equations. Reaction model influenced significantly detonation cell size. The largest the cell size among three chemical reaction models was simulated using a Stanford model, which includes pressure dependence reaction. Hence it is revealed that the chemical reaction model that contains pressure dependence such as Stanford model is better to simulate detonation.

1. 緒言

デトネーション(爆轟波)とは、常に衝撃波が先行し、超音 速で伝播する燃焼波,つまり,衝撃波に誘起された燃焼波が 反応性混合気中を伝播する現象である.このデトネーション に関する研究は,約120年も前から行われてきた.そして現 在, デトネーション研究の方向性として, 大きく二つに分け ることができる.一つ目はデトネーション波の基本特性に関 するより詳細なメカニズムの解明,特に,未だ明確な説明の なされていない自走デトネーションの詳細な伝播機構,デフ ラグレーション(唖音速で伝播する燃焼波)からデトネーシ ョンへの遷移,セル構造の不規則性発生要因といった問題が 挙げられる.二つ目が,スクラムジェットエンジンやパルス デトネーションエンジン等の超音速飛行物体の推進源にデ トネーション波を応用して得ようとする研究である(1).これ らのアプリケーションに主に使用されると考えられている 燃料の一つは,反応速度の速い水素である.それらのモデル 化の際に,水素 - 空気デトネーションの基本特性評価は非常 に重要な要素である.

デトネーションに関する研究は、その現象の高速性や多次 元性によって、実験による計測に限界が生じているため、近 年では、計算機性能の向上に伴い、数値解析による研究が主 流になっている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾.窒素希釈を受ける水素/空気混 合気の詳細化学反応モデルは、様々な研究者により提案され ている.その一例を挙げると、Baulch⁽⁸⁾、Petersen⁽⁹⁾、 Jachimowski)⁽¹¹⁾、Wilson⁽¹²⁾、Lefebver⁽¹³⁾、Hishida⁽¹⁴⁾ などがあ る.しかしながら、詳細化学反応モデルを数値流体解析に適 応した場合、デトネーションのセルサイズが小さくなってし まうという問題点がある.また、化学反応モデルの再現性を 示す基準として着火遅れ時間による比較が主に行なわれて いるが、実際、プログラムに適応し、デトネーション構造(セ ル構造・反応領域など)にどれほど影響を及ぼすか研究を行 なった例はほとんど見られない.

そこで,本研究では,Petersen と Hanson⁽⁹⁾より構築された 圧力依存を含んだ9化学種18素反応モデル(Stanford model), 菱田と林⁽¹⁴⁾により構築された9化学種19素反応モデル (Nagoya model),Jachimowski⁽¹¹⁾により構築された11化学 種33素反応モデルを改良した9化学種19素反応モデル (Modified Jachimowski model)を適用し,一次元及び二次元 数値シミュレーションを行なって比較検討した.

2.支配方程式及び数値計算法

支配方程式として二次元圧縮性 Euler 方程式に各化学種の 質量保存を加えたものを用いた.基礎方程式が煩雑になるの を避けるため,以下の簡略化を行った.(1)考慮する化学種は H₂,O₂,O,H,OH,HO₂,H₂O₂,H₂O,N₂の計9化学種を 考慮する.(2) 各化学種の定圧比熱は温度の関数であり各気

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial y} = \frac{\partial F_d}{\partial x} + \frac{\partial G_d}{\partial y} + s$$

体は理想気体の状態方程式に従う.(3)体積粘性, Soret 効果, Dufour 効果, 圧力勾配拡散及び重力等の外力は無視される. これらの過程により,導出される支配方程式は以下の形式と なる.

ここで,保存量ベクトルU,対流項ベクトルF,G,拡散項 F_d,G_d ,生成項Sは以下のように示される.

デトネーションのような化学反応を伴う流れ場を解析す る際,反応に対する特性時間が流体の運動に対する特性時間 に比べて非常に小さいため,陽解法では,時間刻みが小さく 制限されてしまい,膨大な計算時間を要してしまう.そこで, 生成項の部分を陰的に取り扱い,残りの項を陽的に扱う semi-implicit technique を採用した.各項の離散化は,対流項 に Harten-Yee の non-MUSCL modified-flux type TVD scheme, 生成項に Crank-Nicolson-Type の陰解法を用いた.計算は一次 元計算および二次元計算を行った.

一次元計算では,初期状態を衝撃波問題として扱った.二

次元計算において,計算格子は等間隔直線直交格子を用い, 格子幅は dx=10 µm, dy=10 µm とし H₂の半反応距離の約 1/5 とした.格子点数は 801 × 101, 201 とした.また,最大圧力 履歴のために流れ方向に 10000 点用意した.計算開始時に一 次元計算の結果を y 方向に与え,上下の壁面付近に人工擾乱 を与え二次元構造を持たせた.境界条件として壁面を断熱, 滑り,非触媒性壁とし,伝播方向の境界にデトネーション波 が達した所でデトネーション波面より前に格子を再形成し て計算を再び開始する方法を用いた.

3.詳細化学反応モデル

今回比較を行った詳細化学反応モデルは, Stanford model, Modified Jachimowski model, Nagoya modelの三つのモデルで ある.K番目の反応に対する前進反応速度定数 k_{rk}は,式(1) の修正 Arrhenius の式により与えられ,後退反応速度定数 k_{bk} と JANAF table から得られる濃度平衡定数 K_{ck} から計算され る.

$$k_{(T)} = AT^n \exp(-E/RT) \quad (1)$$

それぞれの詳細化学反応モデルの詳細は以下のようになっている.

Stanford model

このモデルは, 圧力依存を含む9化学種18素反応を持つ モデルであり Petersen と Hanson により構築された⁽⁹⁾.このモ デルの特徴は,第三体との衝突による再結合反応である OH+OH+M=H₂O₂+Mの反応に圧力依存を含む点にある.こ の反応の前進反応速度定数は,式(2)で表わされる.

$$k_{(T,M)} = k_{\infty} \left[\frac{k_0[M]}{k_0[M] + k_{\infty}} \right] = k_{\infty} \left[\frac{P_r}{1 + P_r} \right] F \quad (2)$$

ここで, $k_0(T) \ge k$ (T)は低圧と高圧における前進反応速度定数である. P_r は reduced pressure であり.式(3)により定義さ

れる.

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}} \quad (3)$$

式(2)中の Fは Troe の方法を用いて次のように表わされる.

$$\ln F = \left\{ 1 + \left[\frac{\ln P_r + c}{n - d(\ln P_r + c)} \right]^2 \right\}^{-1} \ln F_c$$
 (4)

ここで, n, c, d は定数である.

Modified Jachimowski model

このモデルは、Jachimowski により構築された 11 化学種 33 素反応を持つ H₂/Air の反応モデル⁽¹⁰⁾を Wilson et al ⁽¹²⁾や松尾 ら⁽¹¹⁾により修正されたものである.Jachimowski による元の モデルはマッ八数 12 以上の高速度領域を対象に作られたも のである.デトネーション波面背後の領域の温度および圧力 がそれぞれおよそ 3000K, 30atm であることを考慮し,反応 速度の遅い N, NO, HNO の化学種が絡む素反応およびこ れら 3 つの化学種を削除し構築された.

Nagoya model

このモデルは, 菱田, 林により構築されたモデル⁽¹⁴⁾であり 9 化学種 19 素反応からなる.詳細は Tab. 1 に示す.通常,酸 水素反応の反応模型は,1500K から 2500K 程度の比較的高温 の領域のデータをもとに開発されたものが多いが,このモデ ルは,1000K 付近の中温度領域を含んだ900K から 2500K の 温度領域で有効である.特徴として,素反応(1)(H+O₂=O+OH) の前進反応速度定数が他者のモデルに比べて速いことが挙 げられる.

4.結果ならびに考察

4.1 一次元数值解析

当量比は 1.0 とし一次元及び二次元数値解析を行なった. 一次元数値解析によるデトネーション速度を図.1 に示す.三 つの反応モデルとも化学平衡計算 STANJIAN による値

| | | <u>R</u> | Rate coefficient | | |
|--------|---|-------------------------|------------------|--------|--|
| Number | Reaction | А | n | E | |
| 1 | $H + O_2 = O + OH$ | 2.46 x 10 ¹⁴ | 0.00 | 15470 | |
| 2 | $O + H_2 = H + OH$ | $1.50 \ge 10^7$ | 2.00 | 7547 | |
| 3 | $OH + H_2 = H + H_2O$ | 6.30 x 10 ⁶ | 2.00 | 2961 | |
| 4 | $O + H_2 \tilde{O} = OH + \tilde{O}H$ | 3.98 x 10 ⁹ | 1.32 | 16751 | |
| 5 | $\mathbf{H}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H} + \mathbf{H} + \mathbf{M}$ | 2.90 x 10 ¹⁸ | - 1.00 | 104330 | |
| 6 | $O + O + M = O_2 + M$ | 6.17 x 10 ¹⁵ | - 0.50 | 0 | |
| 7 | O + H + M = OH + M | 4.20 x 10 ¹⁶ | 0.00 | - 2780 | |
| 8 | $H + OH + M = H_2O + M$ | 2.25×10^{22} | - 2.00 | 0 | |
| 9 | $H + O_2 + M = HO_2 + M$ | $6.41 \ge 10^{18}$ | - 1.00 | 0 | |
| 10 | $HO_2 + H = H_2 + O_2$ | 6.63 x 10 ¹³ | 0.00 | 2126 | |
| 11 | $HO_2 + H = OH + OH$ | $1.69 \ge 10^{14}$ | 0.00 | 874 | |
| 12 | $HO_2 + O = OH + O_2$ | $6.30 \ge 10^{13}$ | 0.00 | 693 | |
| 13 | $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ | 1.45 x 10 ¹⁶ | - 1.00 | 0 | |
| 14 | $HO_2 + HO_2 = O_2 + H_2O_2$ | $2.00 \ge 10^{12}$ | 0.00 | 0 | |
| 15 | $H_2O_2 + M = OH + OH + M$ | 3.19 x 10 ¹⁷ | 0.00 | 47100 | |
| 16 | $H_2O_2 + H = H_2O + OH$ | 2.20 x 10 ¹⁵ | 0.00 | 11727 | |
| 17 | $H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$ | $4.82 \ge 10^{13}$ | 0.00 | 7948 | |
| 18 | $H_2O_2 + O = OH + HO_2$ | 9.54 x 10 ⁶ | 2.00 | 3970 | |
| 19 | $\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}_{2} + \mathbf{O}\mathbf{H} = \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} + \bar{\mathbf{H}}\mathbf{O}_{2}$ | 7.00 x 10 ¹² | 0.00 | 1430 | |

Tab.1 Nagoya H₂/Air combustion mechanism

Note: species = H, O, OH, H₂, O₂, HO₂, H₂O₂, H₂O and N₂

^a All reactions are reversible.

^b Units are in cal, mol, cm³ and s.

^c Collision efficiencies for M : $H_2O = 16.0$, $H_2 = 2.5$, all others = 1.0



Fig.1 Detonation velocity for each three chemical reaction



Fig.2 Pressure profiles behind detonation wave front



Fig.3 Temperature profiles behind detonation wave front

(1900m/sec)とは異なるものの,C-J速度は2050m/secとなった.図.2 に,図1から十分安定なデトネーション波が形成されたとみなされる計算回数20000回における反応モデルごとの圧力履歴を図3 に温度履歴を示す.波面背後の圧力の立ち上がりや平衡値へ移行するまでの距離には違いがあるものの,各反応モデルとも圧力の平衡値は2.1MPa,温度の平



Fig.4 Mass fraction behind detonation wave front for each three chemical reaction models (top: Stanford model, middle: Nagoya model, bottom: Modified Jachimowski model)

衡値は 3150K と等しい値を示した.特に, Nagoya モデルに おいて温度,圧力とも平衡値へ移行するまでの距離が, Stanford モデル,Modified Jachimowski モデルと比較して極端 に短くなることがわかった.この事は,反応距離,二次元計 算におけるセル構造に大きく影響を及ぼすと考えられる.

図 4 に各化学種の質量分率を示す. 各反応モデルの各化 学種の質量分率を比較しても,先程の圧力及び温度分布と同 様に Nagoya モデルの反応領域が狭い.しかしながら,平衡 値の値はどのモデルでも変化がなく H₂, O₂の消費量は等し いことが分かった.更に,波面背後の詳細を調べるため,波 面における圧力の立ち上がりから OH が平衡値に至るまでの 反応距離を測定した.反応距離は,Stanford モデルで 3.0mm, Nagoya モデルで 0.33mm, Modified Jachimowski モデルで 3.8mm となり, Nagoya モデルの反応距離が他の二つのモデ ルより 10 倍程度短い事が分かった.これらの結果をもとに 二次元計算を行い,詳細化学反応モデルがセル構造に与える 影響に関して調査を行った.

4.2 二次元数值解析

二次元数値解析による最大圧力履歴を図 4,図5に示す. Stanford モデル,Modified Jachimowski モデルを用いた場合に おいては,双方とも,酸水素混合気を用いたデトネーション に特有な不規則なセル構造が現れている.しかしながら, Nagoya モデルに関してはセル構造が均一になってしまって いる.

チャンネル幅は図 5 で 1mm,図 6 で 2mm となっている. チャンネル幅 1mm における流れ方向の最大のセル長は, Stanford モデルで 1.87mm, Nagoya モデルで 0.88mm, Modified Jachimowski モデルで 1.01mm となった.また,チャ ンネル幅 2mm における流れ方向の最大のセル長は,Stanford モデルで 1.56mm, Nagoya モデルで 0.78mm, Modified Jachimowski モデルで 1.46mm となった.

今回比較を行なった三種類の詳細化学反応モデルの中で は,圧力依存を含んだ反応モデルである Stanford モデルのセ ル幅が最も大きくなる事が確認された.また,一次元数値解 析を行った結果でも述べたが,Nagoya モデルの反応距離が ほかの二つのモデルと比較して短く,セルサイズに大きく影 響を及ぼしていることが確認された.

5.結論

三つの詳細化学反応モデルをデトネーション問題に適応 し、反応領域、セルサイズの比較を行なうことで、圧力依存 を含む反応(Stanford モデル)の重要性を示した.今後、圧 力依存型のよりよい反応モデルを期待しなければならない. 今回格子幅10µmとし計算を行ったが、反応距離を考慮 すると十分な格子幅とは言えない.今後は、反応領域内に十 分な格子点数を持つ格子幅を選定し計算を行い、引き続き詳 細化学反応モデルがデトネーション波面構造に与える影響 を調査しつつ格子幅の影響に関しても調べていきたい.

参考文献

- Kawamura, H. and Yamamoto, M., "How to prepare the paper," Proc. 14th CFD Symp., (2000), pp. 1-1. K.Kailasanath "Review of Propulsion Applications of detonation Waves" AIAA Journal Vol.38, No.9, September 2000
- (2) S.Taki, and T.Fujiwara "Numerical Analysis of Two-Dimensional Nonsteady Detonations" AIAA Journal 16:73-77, 1978
- (3) Elaine S. Oran, James W.Weber, JR., Eliza I.Stefaniw, Michel H. Lefebvre and John D.Anderson, JR. "A Numerical Study of Two-Dimensional H2-O2-Ar Detonation Using a Detailed Chemical Reaction Model" Combustion and flame, pp147-163,1998
- (4) E.S. Oran, T.R. Young, J.P. Boris, J.M. Picone, and D.H. Edwards "A Study of Detonation Structure: The Formation of Unreacted Gas Pockets" (19th International Symposium on Combustion/The

Combustion Institute, pp573-582, 1982)

- (5) K. Kailasanath, E.S. Oran, J.P. Boris, and T.R. Young "Determination of Detonation Cell Size and the Role of Transverse Waves in Two-Dimensional Detonations" (Combustion and Flame 61:pp199-209, 1985)
- (6) R. Guirguis, E.S. Oran, and K. Kaikasanath "The Effect of Energy Release on the Regularity of Detonation Cells in Liquid Nitromethane" (21th International Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pp1659-1668, 1986)
- (7) Vadim N. Gamezo, Daniel Desbordes, and E.S. Oran "Reactive Flow Dynamics in Cellular Detonation Waves" (Shock Waves, February, 1998)
- (8) Baulch D.L., Drysdale, D. D., and Horne, D. G., "Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions, Vol.2: Homogeneous Gas Phase Reactions in the H2/Air System", Butterworths, London, 1973
- (9) Eric L. Petersen and Ronald K.Petersen, "Reduced Kinetics Mechanisms for Ram Accelerator Combustion", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER Vol.15, No.4, July-August 1999
- (10) J.Jachimowski, "An Analytical Study of the Hydrogen-Air Reaction Mechanism With Application to Scramjet Combustion", NASA TP 2791, February 1988
- (11) Akiko Matsuo, Kozo Fujii, Toshi Fujiwara, "Flow Features of Shock-Induced Combustion Around Projectile Traveling at Hypervelocities", AIAA Journal Vol.33, No.6, June 1995
- (12) Gregory J. Wilson, Robert W. MacCormack, "Modeling Supersonic combustion Using a Fully Implicit Numerical Method", AIAA Journal Vol.30, No.4, April 1992
- (13) Lefebver, M.H., Oran, E. S., Kaliasanath, K., Vam Tiggelen, P. J., "The Influence of the Heat Capacity and Diluent on Detonation Structure", Combustion and flame 95: 206-218, 1993M.Hishida and A.K.Hayashi, "Numerical Simulation on Pulsed Jet Combustion ", Proceeding of Eighteenth International Symposium on Space Technology and Science, Kagoshima, pp.673-678, 1992



Fig.5 The cellular pattern detonation in maximum pressure history obtained from numerical simulation of 1mm channel width (a: Stanford model, b: Nagoya model, c: Modified Jachimowski model)



Fig.6 The cellular pattern detonation in maximum pressure history obtained from numerical simulation of 2mm channel width (a: Stanford model, b: Nagoya model, c: Modified Jachimowski model)