

拡散速度モデルがアンモニア高温空気燃焼における 燃焼特性の予測精度に及ぼす影響に関する研究

伊南, 清志郎

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻機械・システム理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/7431347>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :



令和 7 年 度

修 士 論 文

拡散速度モデルがアンモニア高温空気燃焼における燃焼特性
の予測精度に及ぼす影響に関する研究

九州大学大学院総合理工学府
総合理工学専攻
機械・システム理工学メジャー
エネルギー熱物理科学研究室

伊南 清志郎

指導教員 渡邊 裕章

提出年月日 令和 8 年 2 月 5 日

目次

第1章 緒言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	6
第2章 計算手法.....	7
2.1 支配方程式.....	7
2.2 数値解放・離散化スキーム	8
2.3 解析領域および解析条件	9
第3章 結果および考察	12
3.1 温度分布による比較.....	12
3.2 浮き上がり高さによる比較	26
3.3 NO 比較.....	30
3.4 N ₂ O 比較	44
第4章 結言.....	52
参考文献.....	54
謝辞.....	56

第1章 緒言

1.1 研究背景

近年，地球温暖化問題への対応として，温室効果ガス排出を実質ゼロとするカーボンニュートラルの概念が国際的に共有されており，エネルギー利用構造の抜本的転換が求められている．国際エネルギー機関（IEA: International Energy Agency）は，エネルギー需給全体の脱炭素化において，産業部門の対策がとりわけ重要であり，高温熱需要に対しては化石燃料から代替燃料への燃料転換および高効率燃焼技術の導入が不可欠であると指摘している[1]．日本においても，経済産業省はグリーン成長戦略の中で製造分野の熱プロセスを重点対策領域として位置づけ，電化代替が難しい工程に対しては， H_2 および NH_3 などの炭素を含まない燃料の活用が現実的な選択肢であるとしている[2]．

Fig.1.1 に日本における 1990 年度から 2023 年度までの CO_2 排出量の推移を示す．図に示すように，2023 年度の CO_2 排出量は 9 億 8,700 万トンであり，これは温室効果ガス総排出量の 92.2 %を占めている[3]．また，1990 年度に比べ 14.5 %の減少，前年度に対しては 4.2 %の減少であり，減少の傾向にはあるものの，カーボンニュートラルの実現のためには更なる CO_2 排出量の削減が必要である．さらに，2023 年度における CO_2 排出量を部門別にみると，エネルギー産業が 41.5 %を占め，次いで製造業・建設業が 22.6 %を占めており，これらの産業部門からの CO_2 排出量の削減が急務である．特に製造業・建設業について，その大部分は燃焼を伴う高温熱利用プロセスに起因していることが報告されている[4]．

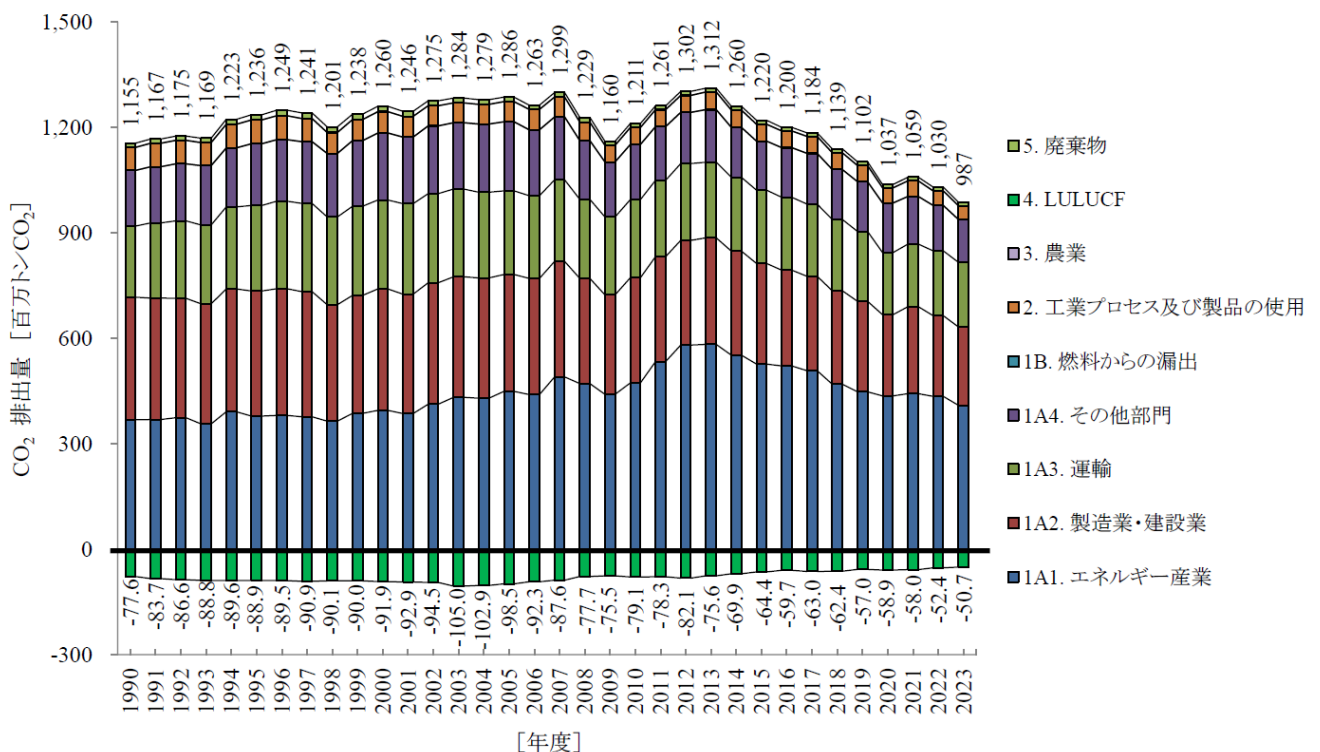


Fig.1.1 Trends in CO₂ Emissions [4]

なかでも工業炉は自動車や産業機械など日本の基幹産業を支える銑鉄鋳物製造業、鍛工品製造業、金属熱処理といった素形材産業などの熱プロセスで不可欠な設備である[5]。また、連続運転による高温大量加熱を担う主要な CO₂ 排出源である。NEDO の調査によれば、2019 年度における国内工業炉からの CO₂ 排出量は年間 1.5 億トンであり[6]、これら設備の脱炭素化は産業部門全体の排出削減において重要な位置を占める。工業炉で要求される数百から 1000 °C を超える高温加熱分野では、高温熱需要に対する電化対応には設備・経済性の制約があるとの指摘がある[6]。そのため、燃焼体系を維持したまま CO₂ 排出を抑制する手段として、燃料を H₂ や NH₃ などの炭素を含まないカーボンフリー燃料へと転換する方策が検討されている[7]。

特に NH₃ はカーボンフリー燃料の一つであり、燃焼時に直接 CO₂ を排出せず、既存インフラとの親和性や水素キャリアとしての利点から、工業炉燃料の有力候補として注目されている。Table 1.1 に NH₃ および代表的燃料の熱物性と燃焼特性を比較して示す[8]。常温常圧下において NH₃ は炭化水素燃料の一つである CH₄ と比較し、断熱火炎温度は 150 °C 低く、最高層流燃焼速度が 0.2 倍と燃えにくく安定燃焼が難しい燃料である。また、同様のカーボンフリー燃料である H₂ と比較した場合、NH₃ は液化温度が -33 °C と H₂ に比べて高温であり、液化が容易である。また、既に肥料の製造等で広く用いられており、既存の製造・輸送・貯蔵技術の利用が可能であるため、エネルギーキャリアとして即時的な導入ポテンシャルを有する[9]。しかし、燃料に窒素を含む特性から、燃焼過程において窒素酸化物 (NO_x) が高濃度で生成される可能性が高い点が大きな技術課題とされる。

Table 1.1 Thermal properties and combustion characteristics of various fuels [8]

Fuel types	Ammonia (NH ₃)	Propane (C ₃ H ₈)	Methane (CH ₄)	Hydrogen (H ₂)
Boiling point at atmospheric pressure (°C)	-33.3	-42.1	-161.6	-252.9
Liquefaction pressure at 20 °C (atm)	8.5	8.5	Always gas	Always gas
Lower heating value (MJ/kg)	18.6	46.6	50.2	120.4
Flammability equivalence ratio range (-)	0.63 ~ 1.40	0.51 ~ 2.51	0.50 ~ 1.69	0.10 ~ 7.17
Maximum laminar burning velocity (m/s)	0.07	0.43	0.37	2.91
Minimum autoignition temperature (°C)	651	432	537	500
Maximum adiabatic flame temperature (°C)	1750	2020	1970	2120

燃焼場における NO_x の生成は、主として空気中の窒素に由来し高温時に生成が顕著な Thermal NO_x および燃料中の窒素を由来とする Fuel- NO_x に分類される。 NH_3 燃焼では Fuel- NO_x 経路が支配的となり、 NH 、 NH_2 などの中間化学種を経由する反応過程が NO 生成に強く関与することが報告されている[10]。 さらに、燃焼温度 $1,500^\circ\text{C}$ 以上の高温条件では火炎温度の上昇にともない Thermal NO_x の排出量が急増し、無視できないとされている。 また、Kobayashi et al.[11]は、 NH_3 燃焼における Fuel- NO_x 生成機構として、 $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{NO}$ に至る素反応経路が整理され、反応活性を高めつつ NO_x を抑制する条件の最適化が主要課題であると報告されている。

近年、工業炉においても NH_3 を燃料として利用する検討が進められているが、工業炉内で用いられる高温空気燃焼 (High Temperature Air Combustion: HiTAC) 条件下における NH_3 の燃焼特性については、いまだ十分に明らかにされていない。 ここで HiTAC とは、燃焼用空気を自発火温度近くまで予熱するとともに、炉内既燃ガスの強い内部再循環によって反応域の酸素濃度を大幅に低下させることで、火炎構造を非局在化させる燃焼方式である。 工業炉の中でも特に工業加熱炉では、この HiTAC が実用的に用いられている。 HiTAC によって局所的な高温域の形成が抑制され、炉内温度分布が均一化されるため、被加熱材の表面および内部における加熱むらを低減できるという、材料加熱プロセス上の利点を有する。 さらに、反応域の最高温度が低下することで、Zeldovich 機構[12]に基づく Thermal- NO_x の生成が抑制されることが知られている。 炭化水素燃料を用いた HiTAC に関しては、これまでに多くの研究が行われている。 香月ら[13]による初期の研究では、HiTAC の特徴として、(1) 火炎の明確な輝炎領域が消失し、(2) 燃焼領域が広く均一に拡散し、(3) Thermal NO_x が大幅に抑制される、ことが示され、従来燃焼とは異なる全く新しい燃焼様式であることが指摘された。 これらの違いは、通常燃焼と高温空気燃焼における火炎形態および炉内温度分布の比較として、Fig.1.2 に模式的に示されている。

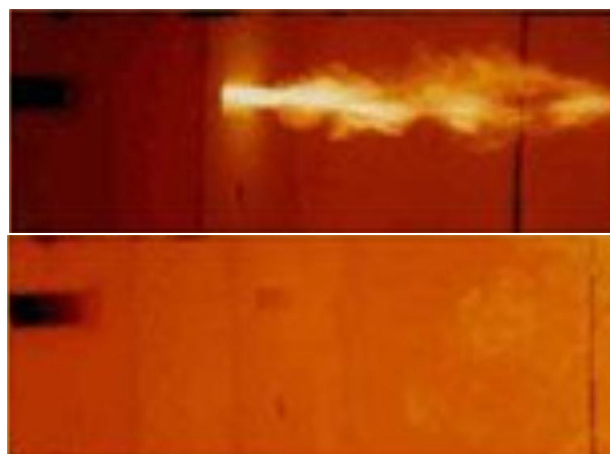


Fig.1.2 Comparison between conventional combustion (top) and HiTAC (bottom) [14]

また、工業加熱炉において HiTAC を実現する上で重要な要素技術の一つとして、リジェネレイティブバーナー（以下、リジェネバーナー）が挙げられる。リジェネバーナーは、燃焼排ガスの顕熱を蓄熱体に回収し、その蓄熱体を通過させることで燃焼用空気を高温まで予熱する燃焼システムである。一般に、2 台のバーナーを 1 組として配置し、燃焼と排気を周期的に切り替えることで、一方のバーナーが排ガスから熱を蓄える間に、他方のバーナーが蓄熱体で加熱された高温空気をを用いて燃焼を行う。この交互運転により、燃焼用空気温度を炉内温度に近いレベルまで高めることが可能となり、大幅な省エネルギー化とともに、燃焼場の温度均一化および NO_x 排出低減が実現される。このようなリジェネバーナーと HiTAC を組み合わせた工業炉では、高温予熱空気による自発火的・分散的燃焼場が形成され、従来の明確な火炎を伴う燃焼と比較して、局所的な温度ピークの抑制と炉内温度分布の平坦化が促進される[14]。

一方で、前述のような HiTAC の有効性は、主として炭化水素燃料を対象として明らかにされてきたものであり、NH₃燃焼にそのまま適用できるとは限らない。NH₃は燃料中に N₂ を含むため、低温・低酸素条件においても Fuel-NO_x が生成されることが知られており、HiTAC 条件下における NO_x 低減効果の有効性については、依然として研究段階にある。このような背景から、HiTAC 条件下における NH₃燃焼の基礎的特性を明らかにすることが重要な課題となっており、近年、工業加熱炉を対象とした基礎的検討として、ラボスケール炉やベンチスケール炉を用いた実験的研究が進められている。特に、炭化水素燃料との混焼条件を対象とした実験を通じて、高温空気燃焼環境下における NH₃ 燃焼挙動および NO_x 排出特性に関する知見が蓄積されつつある。

例えば、菊池ら[15]は、工業炉用拡散燃焼バーナーを模擬した小型炉において、NH₃/都市ガス混焼条件下で、同一壁面からの並列噴流による二段燃焼を適用し、一次燃焼域に燃料リッチ領域を形成した後、二次空気によって燃焼を完結させることで、NO_x 排出量が大幅に低減されることを報告している。また、下栗ら[16]は、工業加熱炉環境を模擬したベンチスケール炉において、約 1000 °Cに予熱された空気および約 1200 °Cの炉内高温雰囲気下で、NH₃/CH₄ 混焼実験を実施し、空気噴流から離れた位置に NH₃ を分離供給することで、NO_x 濃度が大幅に低減されることを示している。このように NH₃ 燃焼においても、高温空気燃焼の有用性が確認されつつある。

これらの実験的研究から、NH₃燃焼においては燃料組成のみならず、反応場の酸素濃度および温度条件が火炎安定性ならびに NO_x 生成特性に強く影響することが明らかになりつつある。このような背景のもと、近年では、HiTAC において特徴的な高温・低酸素・高希釈環境と類似した反応場を形成する手法として、高温条件下における O₂濃度制御を利用した火炎制御に着目した研究が進展している。

Guo ら[17]は、 NH_3/CH_4 非予混合拡散火炎を対象として、燃料中の NH_3 混合割合 (0 - 100 %) および酸化剤中の O_2 (30 - 70 %) 濃度を系統的に変化させ、火炎安定性および NO 生成特性を実験および数値解析の両面から検討している。その結果、 NH_3 混合割合の増加に伴い火炎の反応性が低下し、安定な火炎を維持するためにはより高い O_2 濃度が必要となることが示された。一方で、 O_2 濃度を低下させると $\text{H} \cdot \text{OH}$ ラジカル生成と火炎温度が抑制され、NO 生成量が減少することも報告されている。これらの結果は、火炎安定性の確保には O_2 濃度の確保が有利である一方、NO 低減には O_2 希釈が有利であるという関係を示しており、 NH_3/CH_4 混合割合と O_2 濃度の組合せを適切に設計することで、反応性と NO_x を同時に制御する必要があることを示唆している。

一方で、 NH_3 燃焼に対する数値解析研究も着実に進展している。炉・バーナーを対象とした RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) 解析では、 NH_3/H_2 混焼拡散火炎を対象に詳細化学反応機構と組み合わせた計算が行われており、火炎形状や温度分布とともに NO_x 生成域・還元域が整理されている。特に、奥村[18]は逆拡散火炎を利用した二重拡散火炎の解析を行った。逆拡散火炎とは、中心ノズルから酸化剤を供給し、その周囲から燃料を供給することにより形成される拡散火炎であり、燃料を中心から供給する通常の拡散火炎とは燃料・酸化剤の配置が逆転している。結果として、火炎中心空気流速の条件により NO_x 生成と還元のバランスが変化し、適切な条件設定により従来の同軸拡散火炎と比べて NO_x 排出量を約 30 %低減できること、さらに $\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ラジカルが火炎内部の NO 還元に必要な役割を果たすことが示された。

また、樋口[19]による NH_3 高温空気燃焼噴流火炎の 2 次元数値解析では、高温・低酸素・高希釈環境における火炎構造と $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ 分布が詳細計算と比較され、Fuel- NO_x が支配的となる一方で、Lewis 数や拡散モデルの違いが火炎温度および NO_x 生成量に影響することが報告されている。一方で、これらの知見は主としてラボスケールの限定された解析領域を対象としたものであり、工業炉スケールにおいて生じる乱流混合や反応場の時空間的変動を直接的に詳細計算で扱うことは、計算負荷の観点から現実的ではない。高精度な燃焼数値解析では、詳細化学反応および物質拡散過程の直接解法が計算コストの大部分を占めるため、大規模燃焼場を対象とする場合には、これらを適切にモデル化することが不可欠となる。したがって、アンモニア高温空気燃焼を工業炉スケールへ適用するためには、反応および拡散過程を適切に簡略化しつつ、本質的な燃焼特性を再現可能な燃焼モデルの高精度化が重要な課題となっている。

この高精度化を実現するためには、化学反応のみならず物質拡散過程の適切なモデル化が不可欠である。高精度な燃焼数値解析では、物質拡散について、異なる二成分間の拡散をそれぞれ評価する Maxwell-Stefan (MS) 拡散を考慮する必要がある。しかしながら MS 拡散の計算

負荷は高いため、MS 拡散を簡略化した Mixture-Averaged (MA) 拡散を用いる場合や、Lewis 数 (Le) を 1 と仮定し計算負荷を低減することがある。しかしながら、工業炉で用いられる高温空気燃焼条件において、 NH_3 燃焼に対する、MA 拡散や Le=1 仮定の適用の妥当性は十分に検証されていない。

1.2 研究目的

本研究では、 NH_3 高温空気噴流拡散火炎を対象として、拡散速度の計算手法として MS 拡散、MA 拡散、および Lewis 数を 1 と仮定したモデル (Le=1) の 3 ケースを用いた 2 次元数値解析を行う。これらの結果を比較することにより、拡散速度モデルの違いが火炎の浮き上がり高さおよび NO_x 生成挙動に及ぼす影響を検証することを目的とする。

第2章 計算手法

2.1 支配方程式

本研究では、圧縮性を考慮した反応性流れとして NH_3 燃焼場を扱う。化学反応機構には、33 化学種 219 素反応からなる Tamaoki ら[20]の詳細化学反応機構を用いる。支配方程式は、式(2.1)から式(2.4)に示す質量、運動量、エネルギー、および化学種の質量の保存式であり、式(2.5)に示す理想気体の状態方程式とともに解く。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{u}) = \frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla P + \nabla \cdot \left[\rho D_h \left(\nabla h - \sum_k h_k \nabla Y_k \right) - \rho \sum_k h_k Y_k \mathbf{V}_k \right] + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho Y_k \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{V}_k) + \rho \dot{\omega}_k \quad (2.4)$$

$$P = \rho \left(R^0 \sum_k \frac{Y_k}{W_k} \right) T \quad (2.5)$$

ここで、 ρ は密度、 $\mathbf{u}$ は流速、 P は圧力、 $\boldsymbol{\tau}$ は粘性応力テンソル、 h は比エンタルピー、 D_h は熱拡散係数、 R^0 は一般気体定数、 T は温度、 k は化学種、 h_k 、 Y_k 、 $\mathbf{V}_k$ 、 $\dot{\omega}_k$ 、 W_k はそれぞれ化学種 k の比エンタルピー、質量分率、拡散速度、生成率、モル質量を示す。また、粘性応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ については Newton 流体を仮定し、式(2.6)で表される。

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad (2.6)$$

ここで、 δ_{ij} は Kronecker のデルタ、 μ は粘性係数であり、 λ はこの式でのみ第二粘性を表す。拡散速度 $\mathbf{V}_k$ については、式(2.7)、(2.8)、(2.11)に示す Maxwell-Stefan 拡散モデル、Mixture-Averaged 拡散モデル、または Lewis 数を 1 と仮定した拡散モデルのいずれかにより評価する。

• Maxwell-Stefan (MS) 拡散

$$\nabla X_k = \sum_j \left(\frac{X_k X_j}{D_{kj}} \right) (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_k) \quad (2.7)$$

• Mixture-Averaged (MA) 拡散

$$\mathbf{V}_k = -D_{km} \frac{\nabla X_k}{X_k} \quad (2.8)$$

ここで、平均拡散係数 D_{km} は以下の式(2.9)で得られる.

$$D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^N X_j / D_{jk}} \quad (2.9)$$

MS 拡散は化学種 j の化学種 k に対する二成分拡散係数 D_{kj} を用いて各成分間の相互作用を厳密に考慮するのに対し、MA 拡散は簡略化され、化学種 k の化学種 k 以外の混合気に対する平均拡散係数 D_{km} を用いる。 X_k は化学種 k のモル分率である。MS 拡散、MA 拡散は化学種ごとの拡散性の違いを考慮できる一方で、計算負荷が高くなる。そのため、化学種ごとの拡散性の違いに起因する選択拡散効果を無視できる場合には、Lewis 数が 1 と仮定される。Lewis 数とは、熱の拡散速度と物質（ここでは化学種）の拡散係数の比で表され、式(2.10)により定義される。

$$Le = \frac{D_h}{D_k} = \frac{\lambda}{\rho c_p D_k} \quad (2.10)$$

ここで、 D_h は熱拡散係数、 D_k は物質の拡散係数、 λ 、 c_p はそれぞれ混合気体の熱伝導率、定圧比熱を表す。なお、Lewis 数を 1 と仮定する場合には、拡散速度 $\mathbf{V}_k$ は式(2.11)より算出される。

$$\mathbf{V}_k = -D_h \frac{\nabla Y_k}{Y_k} \quad (2.11)$$

本研究では、 NH_3 高温空気燃焼において MS 拡散、MA 拡散、および $Le=1$ 仮定による計 3 種類の拡散速度モデルの計算を行う。以降、各モデルを用いたケースを、それぞれ、MS, MA, $Le=1$ と記す。

2.2 数値解放・離散化スキーム

本研究における数値解析では、圧縮性反応性流れに対する圧力ベース型ソルバーを用い、時間積分には 3 次精度 Runge–Kutta 法を適用した。各保存式における移流項および拡散項の離散化手法、ならびに化学反応項および線形方程式の解法について、以下に示す。

移流項の差分近似には、計算の安定性および高次精度を両立させるため、保存式ごとに適切なスキームを採用した。運動量保存式の移流項には、数値粘性を抑えた高精度評価を目的として、非保存形式の 4 次精度中心差分法を用いた。一方、質量保存式および温度・化学種質

量分率に関するスカラー輸送方程式の移流項には、急峻な勾配や局所的な不連続性に対して高い解像度と数値安定性を有する改良型非線形 WENO スキームである 5 次精度 WENO-ZM[21]を適用した。

拡散項については、空間精度を確保するため、全ての保存式において 4 次精度中心差分法を用いて離散化を行った。これにより、高温・低酸素条件下における温度場および化学種濃度場の滑らかな勾配を高精度に再現することが可能となる。

化学反応項の時間積分には、多段陽解法に基づく MACKS 法[22]を用いた。本手法は、詳細化学反応機構を含む硬直性の高い反応系に対しても安定した計算が可能であり、本研究で対象とするアンモニア燃焼反応の時間発展を適切に評価できる。圧力補正過程において現れるヘルムホルツ型方程式の解法には、非対称行列に対して高い収束性を有する BiCGStab 法[23]を採用した。

物性値の評価については、混合気体の定圧比熱 c_p を NASA 多項式により算出し、熱伝導率 λ 、粘性応力テンソルの評価に用いる粘性係数 μ 、および二成分拡散係数 D_{kj} については CHEMKIN[24]と同一の評価式を用いた。これにより、化学反応計算と熱物性評価との整合性を確保している。以上の数値解析スキームに基づき、高温空気条件下における NH_3 噴流拡散火炎を詳細に解析した。

2.3 解析領域および解析条件

2 次元噴流拡散火炎を解析対象とする。解析領域の概念図を Fig.2.1 に示す。解析領域は主流方向に 100 mm、縦方向に 100 mm である。解析領域は、高温酸化剤で満たされた解放空間とし、酸化剤組成は N_2/O_2 : 94 vol%/6 vol% ($X_{\text{O}_2} = 0.06$) あるいは N_2/O_2 : 97 vol%/3 vol%

($X_{\text{O}_2} = 0.03$) のいずれかとする。酸化剤温度はいずれの条件においても 1,473 K とする。流入面中心の幅 1 mm の領域から、燃料である 300 K の NH_3 を平均流速 50 m/s で流入させ、その外側から 1,473 K の酸化剤を一様流速 1 m/s で流入させる。流入燃料の速度分布は 1/7 乗則に従うものとし、最大振幅が 7.5 %の白色雑音を付加することで速度変動を与える。 NH_3 流入部における幅、および平均流速を代表長さ、および代表速度とした場合のレイノルズ数は $\text{Re} = 3,300$ である。なお、雰囲気圧力は 1 atm とする。計算領域は不当間隔直交スタガード格子により離散化される。計算格子の幅は、主流方向では流入面近傍で 0.025 mm、縦方向では燃料ジェット近傍で 0.010 mm とし、主流方向では下流側へ、縦方向では上下端へ向かうにつれて格子幅が大きくなるよう格子伸長を施している。計算格子数は主流方向および縦方向にそれぞれ $2,000 \times 1,100$ (計 2,200,000 点) とした。ただし、MA 拡散モデルを用いた計算では $2,050 \times 1,100$ (計 2,255,000 点) の格子を用いた。また時間刻みは、 1×10^{-7} s 一定で

ある．なお，本解析にはインハウスコードである FK³ [25] を用い，理化学研究所のスーパーコンピュータ富岳（84 node，1,000 並列）を使用した．

それぞれの O_2 濃度，拡散モデルにおいての 700,000 step (70 ms) までの計算に要した実時間は Fig.2.2 に示すように， $X_{O_2}=0.06$ の条件において MS 拡散モデルで約 921 時間，MA 拡散モデルで約 423 時間， $Le=1$ で約 174 時間であった． $X_{O_2}=0.03$ の条件において MS 拡散モデルで約 1,040 時間，MA 拡散モデルで約 414 時間， $Le=1$ で約 161 時間であった．また，Table 2.1 に，それぞれの計算に要した実時間に加え，コア時間，およびノード時間も示す．

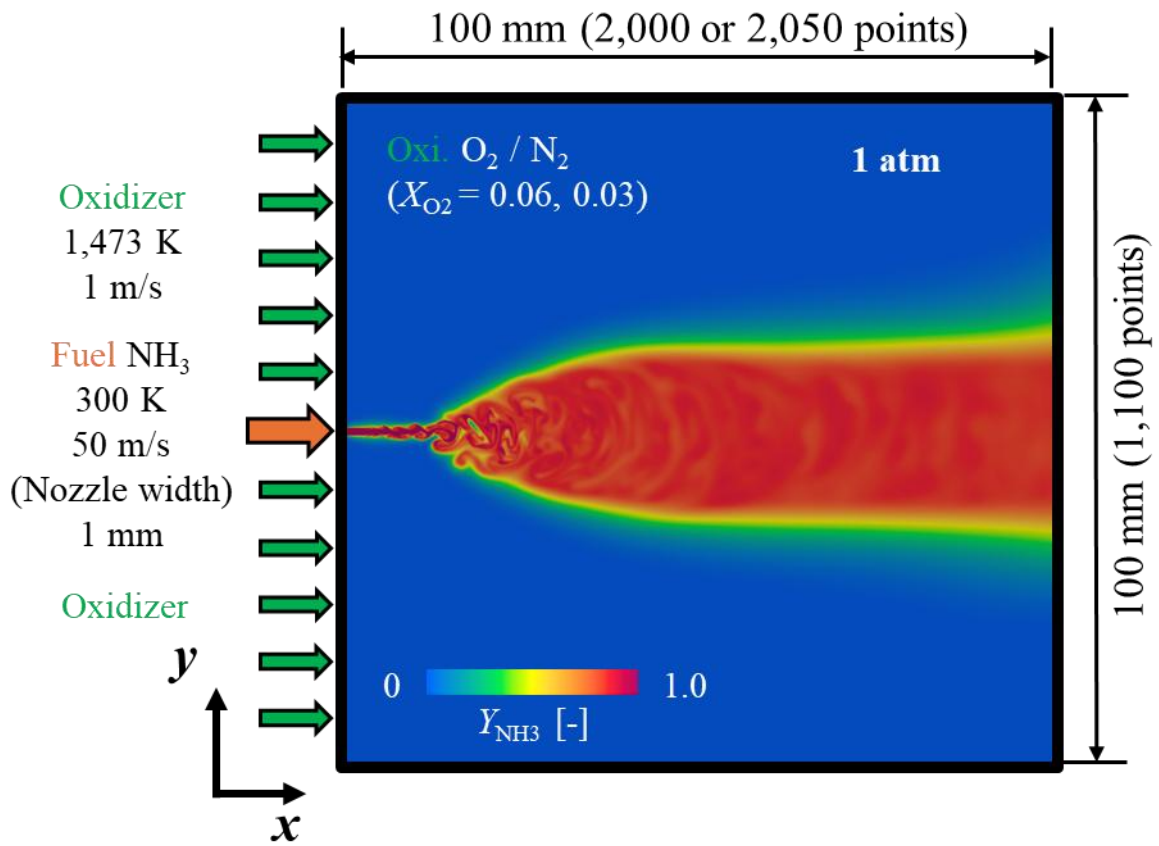


Fig.2.1 Computational domain and conditions

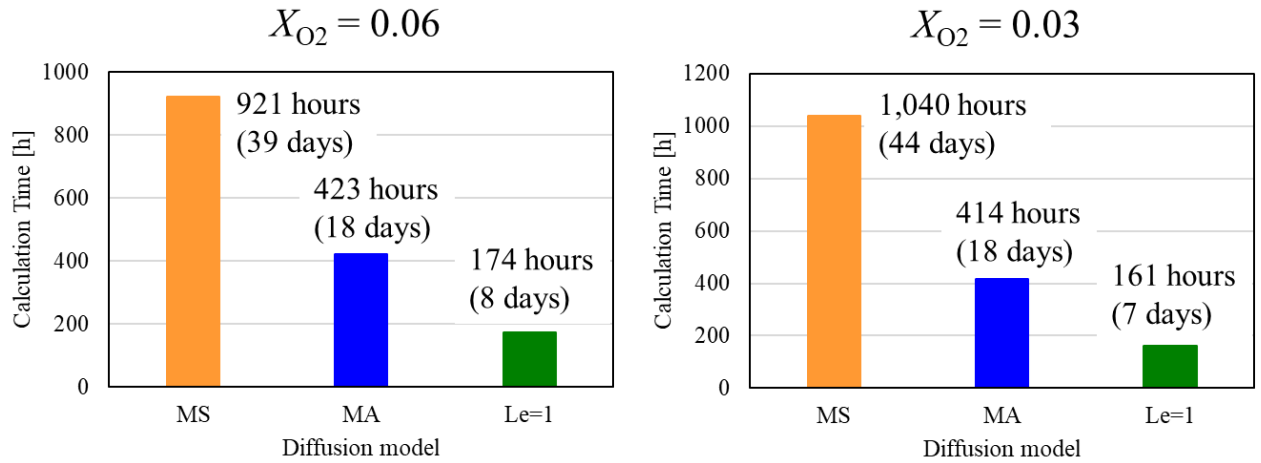


Fig.2.2 Comparisons of computational cost between different diffusion models under conditions of $X_{O_2} = 0.06$ (left), $X_{O_2} = 0.03$ (right).

Table 2.1 Computational cost (Elapsed Time, Core-Time, Node-Time) for different diffusion models under conditions of $X_{O_2} = 0.06$, $X_{O_2} = 0.03$.

	$X_{O_2} = 0.06$			$X_{O_2} = 0.03$		
	MS	MA	Le=1	MS	MA	Le=1
Elapsed Time [h]	921	423	174	1,040	415	161
Core-Time [core-hours]	9.21×10^5	4.22×10^5	1.73×10^5	1.04×10^6	4.15×10^5	1.60×10^5
Node-Time [node-hours]	7.44×10^4	3.55×10^4	1.45×10^4	8.73×10^4	3.49×10^4	1.35×10^4

第3章 結果および考察

3.1 温度分布による比較

酸素濃度（酸化剤における酸素のモル濃度） $X_{O_2}=0.06$ において、3種類の拡散モデル（MS, MA, Le=1）を用いて得られた温度分布を Fig.3.1 から Fig.3.3 に示す。また、酸素濃度 $X_{O_2}=0.03$ における3種類の拡散モデル（MS, MA, Le=1）を用いて得られた温度分布を Fig.3.4 から Fig.3.6 に示す。これらの図から、酸化剤濃度、拡散モデルに依らず、いずれの条件においても、計算開始 10 ms までは温度上昇が見られず、10 ms から 20 ms の間に着火し、その後温度上昇し、浮き上がり火炎が形成される様子が確認できる。Fig.3.1 から Fig.3.3 に示す酸素濃度 $X_{O_2}=0.06$ の条件では、火炎が定常状態に達している 70 ms において、各拡散モデルの温度分布は互いに類似していることが分かる。同様に Fig.3.4 から Fig.3.6 に示す酸素濃度 $X_{O_2}=0.03$ の条件においても、70 ms における温度分布は拡散モデル間で大きな差は認められない。

続いて Fig.3.7 および Fig.3.8 において、それぞれ酸素濃度 $X_{O_2}=0.06$, $X_{O_2}=0.03$ における最高温度の時間変化を異なる拡散モデル間で比較する。 $X_{O_2}=0.06$ の条件では、70 ms における最高温度は MS および MA のいずれにおいても 1964 K と同一の値を示す。着火に伴う温度上昇が顕著に現れる 15 ms から 30 ms の時間帯を確認すると、MA は MS と比較して温度上昇が約 0.5 ms 遅れるものの、差は小さいことが分かる。また Le=1 について、Fig.3.1 から Fig.3.3 の分布図においては MS との違いが分かりにくかったものの、70 ms における最高温度は 1931 K であり、MS の値を 33 K 過小評価する。さらに、温度上昇は MS に比べて約 2 ms 遅れる。一方、 $X_{O_2}=0.03$ の条件では、70 ms における最高温度は MS で 1731 K, MA で 1729 K となり、MA は MS に比べて 2 K ほど過小評価する。着火に伴う温度上昇が顕著に現れる 25 ms から 40 ms の時間帯を確認すると、MA は MS に比べ温度上昇が約 0.5 ms 速いことが分かる。また Le=1 の 70 ms における最高温度は 1706 K であり、MS と比較して 25 K 過小評価される。加えて、温度上昇は MS に比べて約 2.5 ms 遅れる。

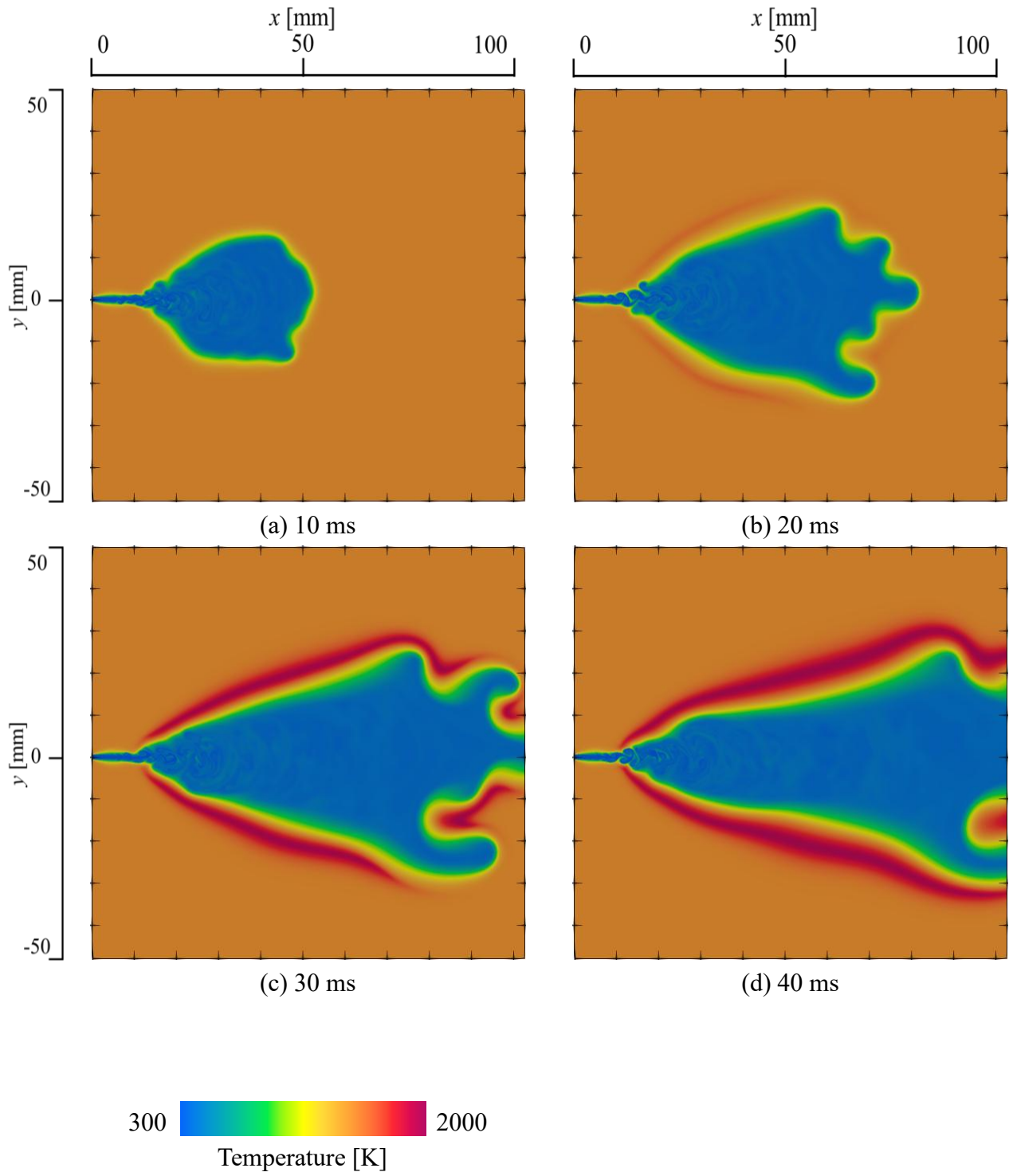


Fig.3.1 Time evolution of temperature distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

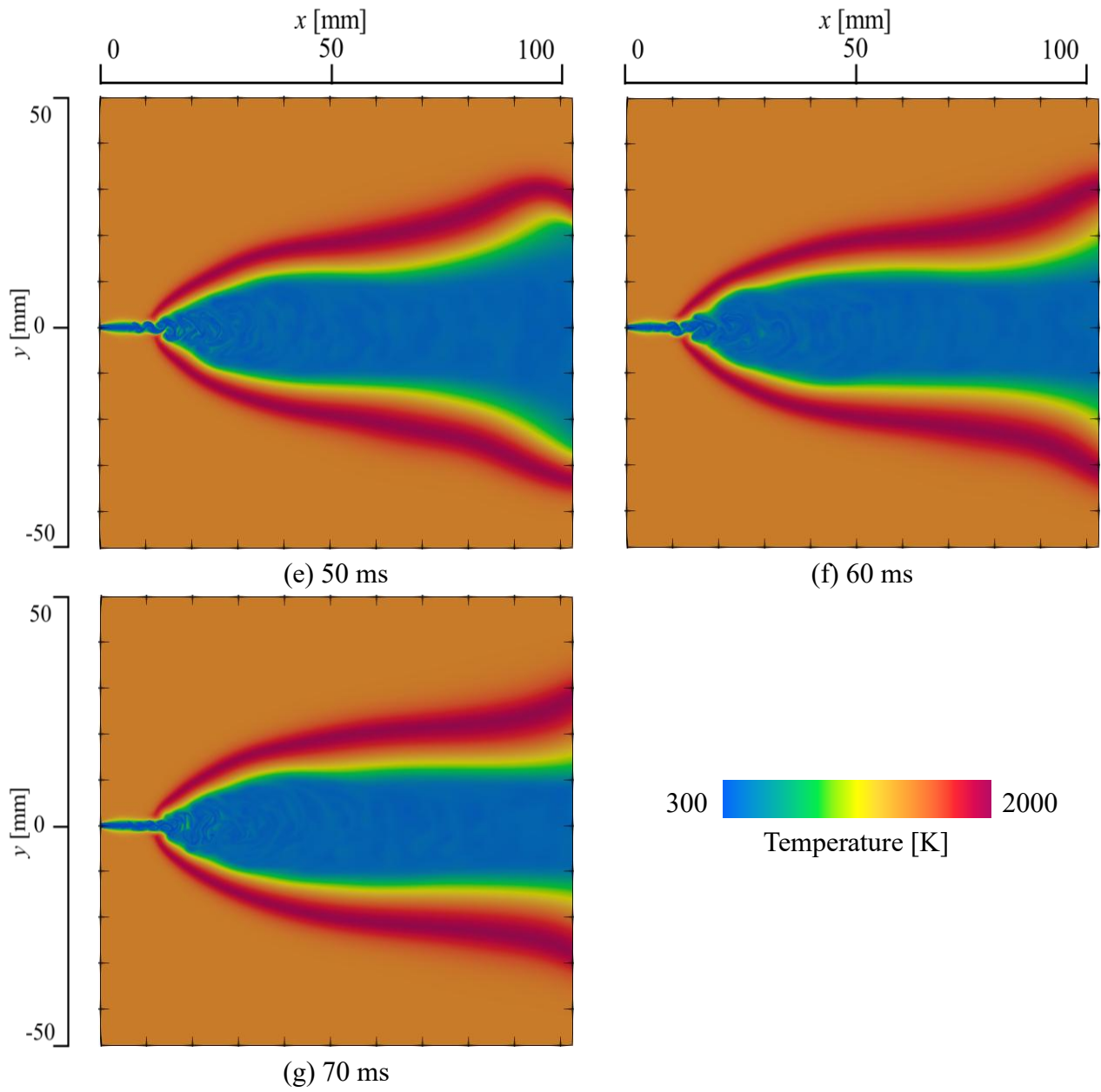


Fig.3.1 Continued.

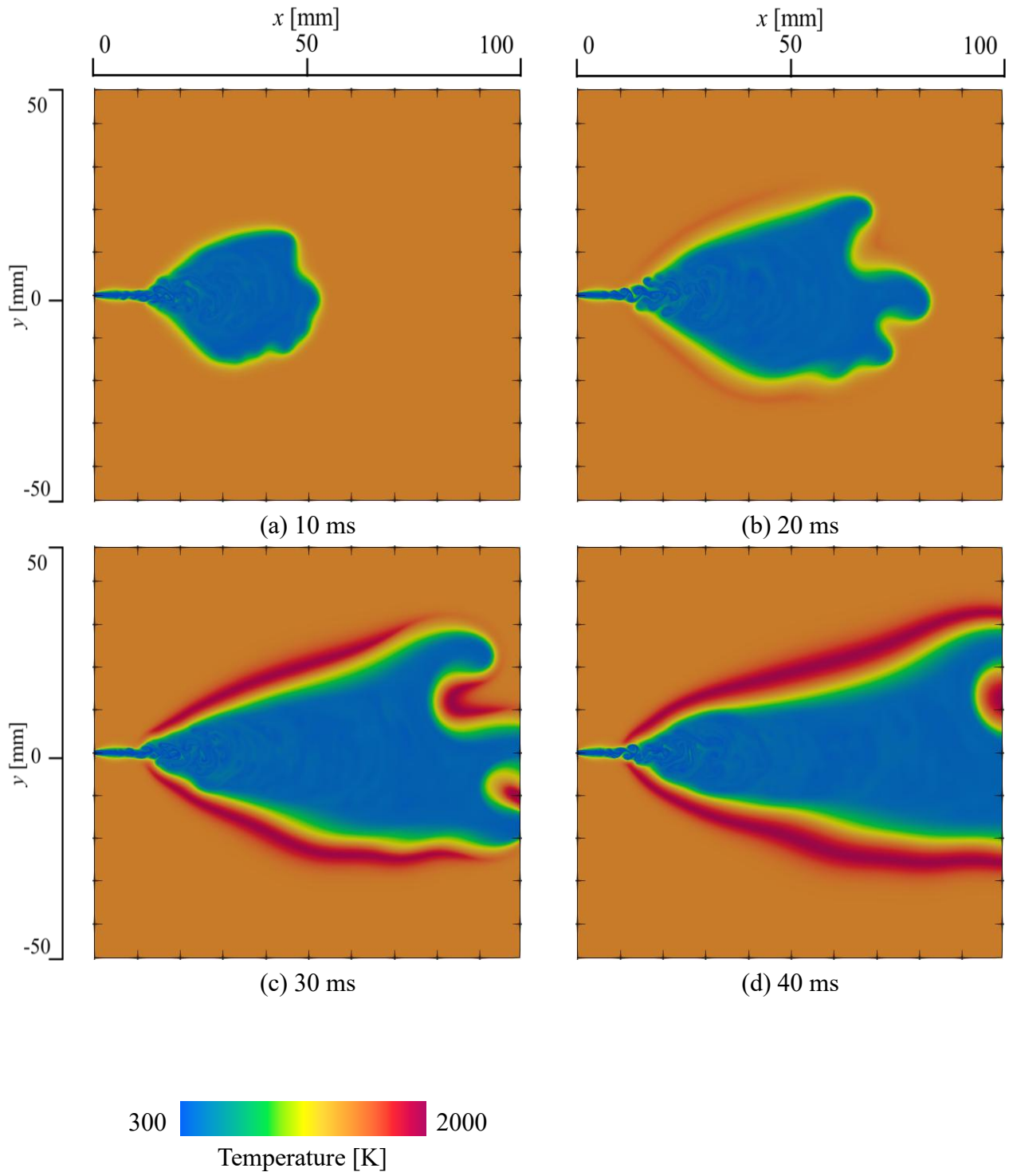


Fig.3.2 Time evolution of temperature distribution for MA diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

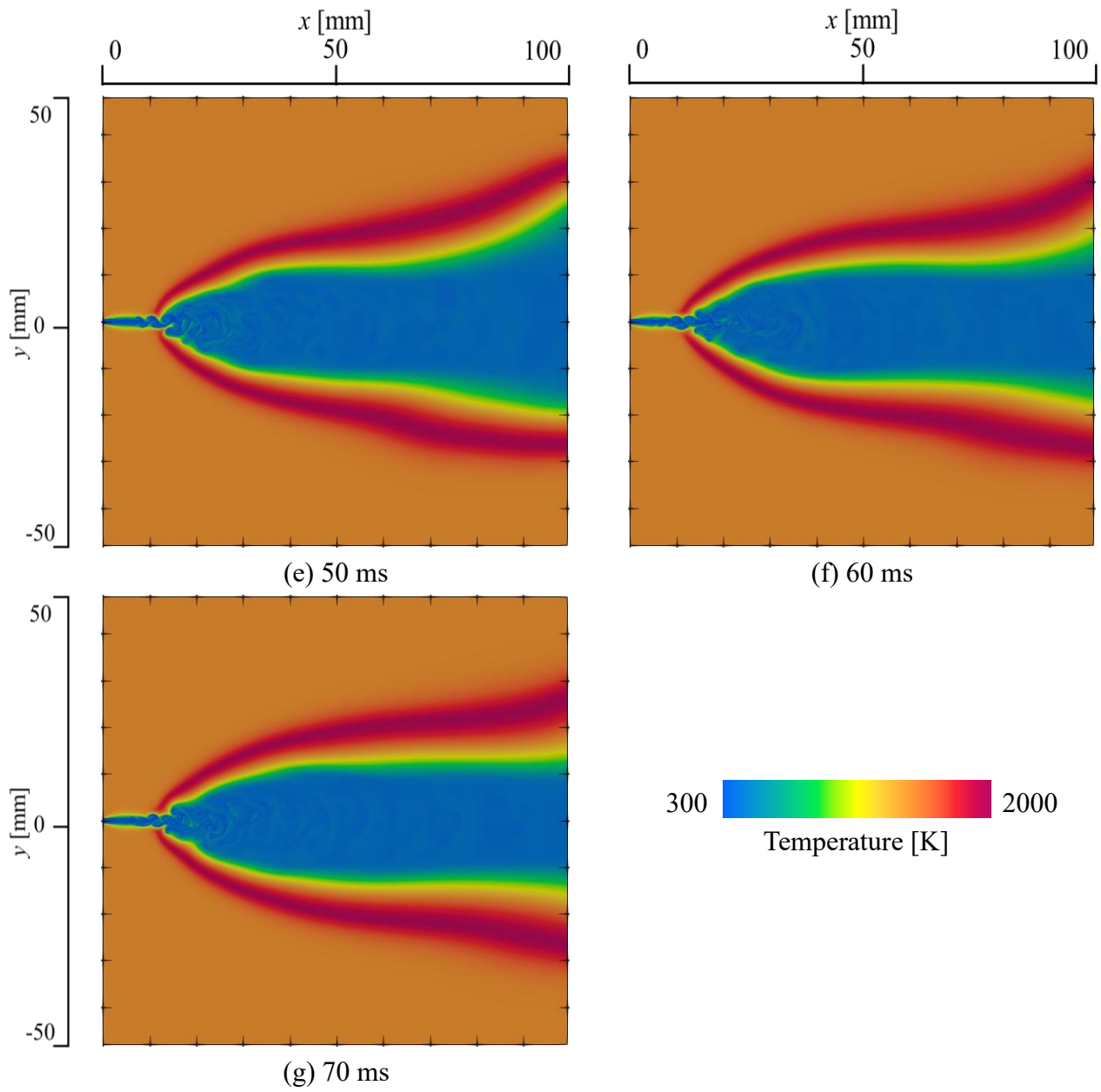


Fig.3.2 Continued.

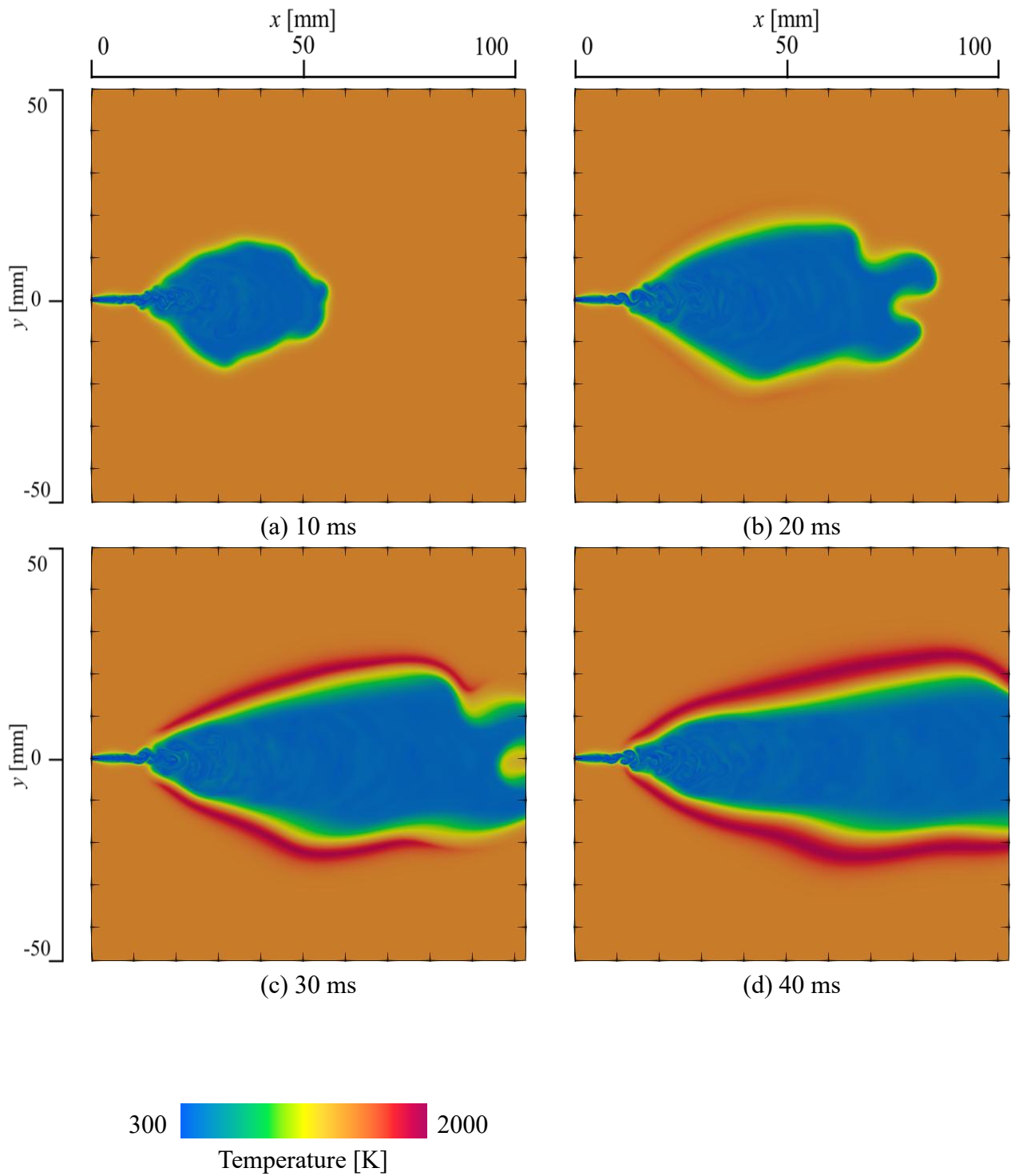


Fig.3.3 Time evolution of temperature distribution for Le=1 diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

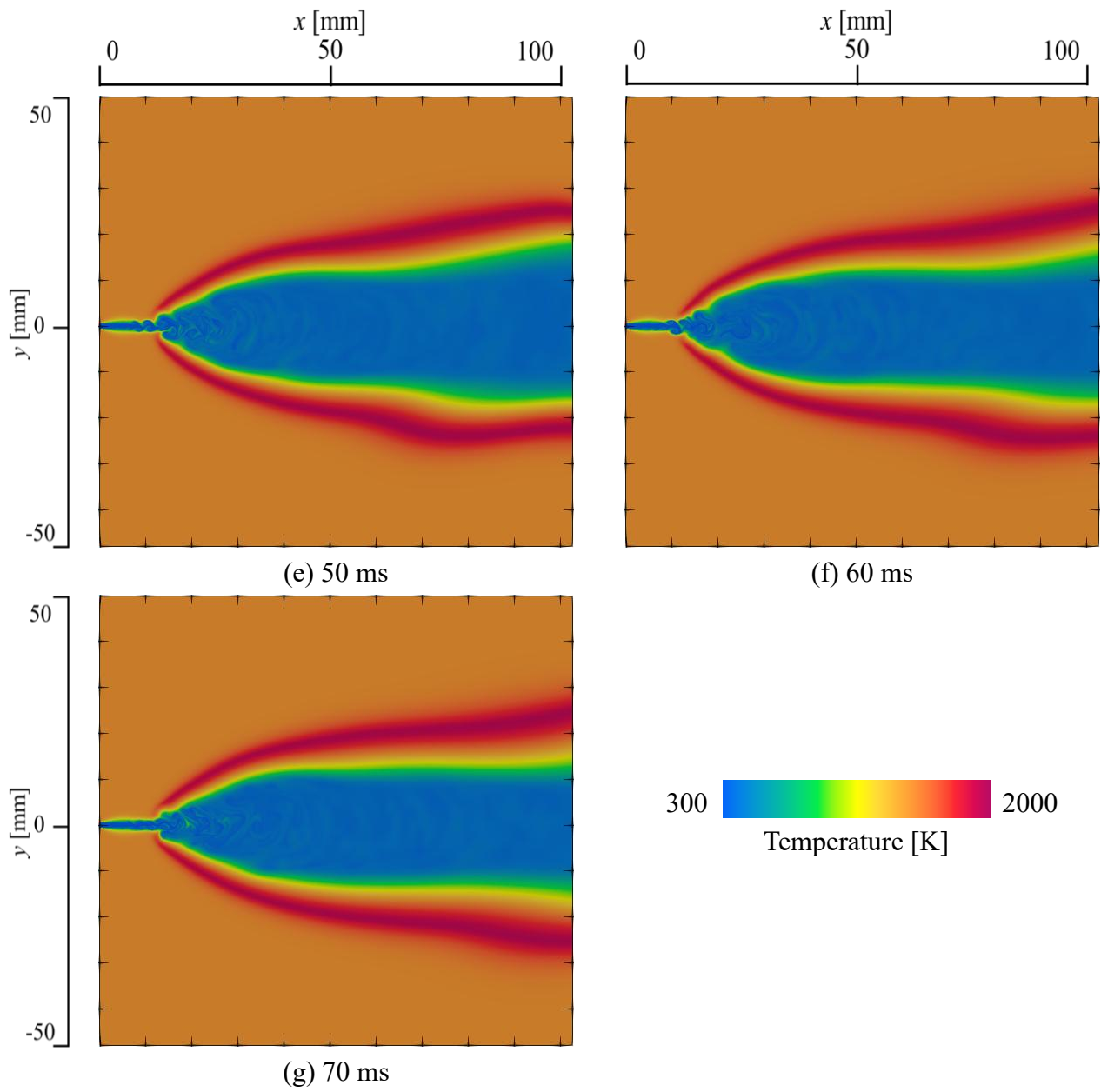


Fig.3.3 Continued.

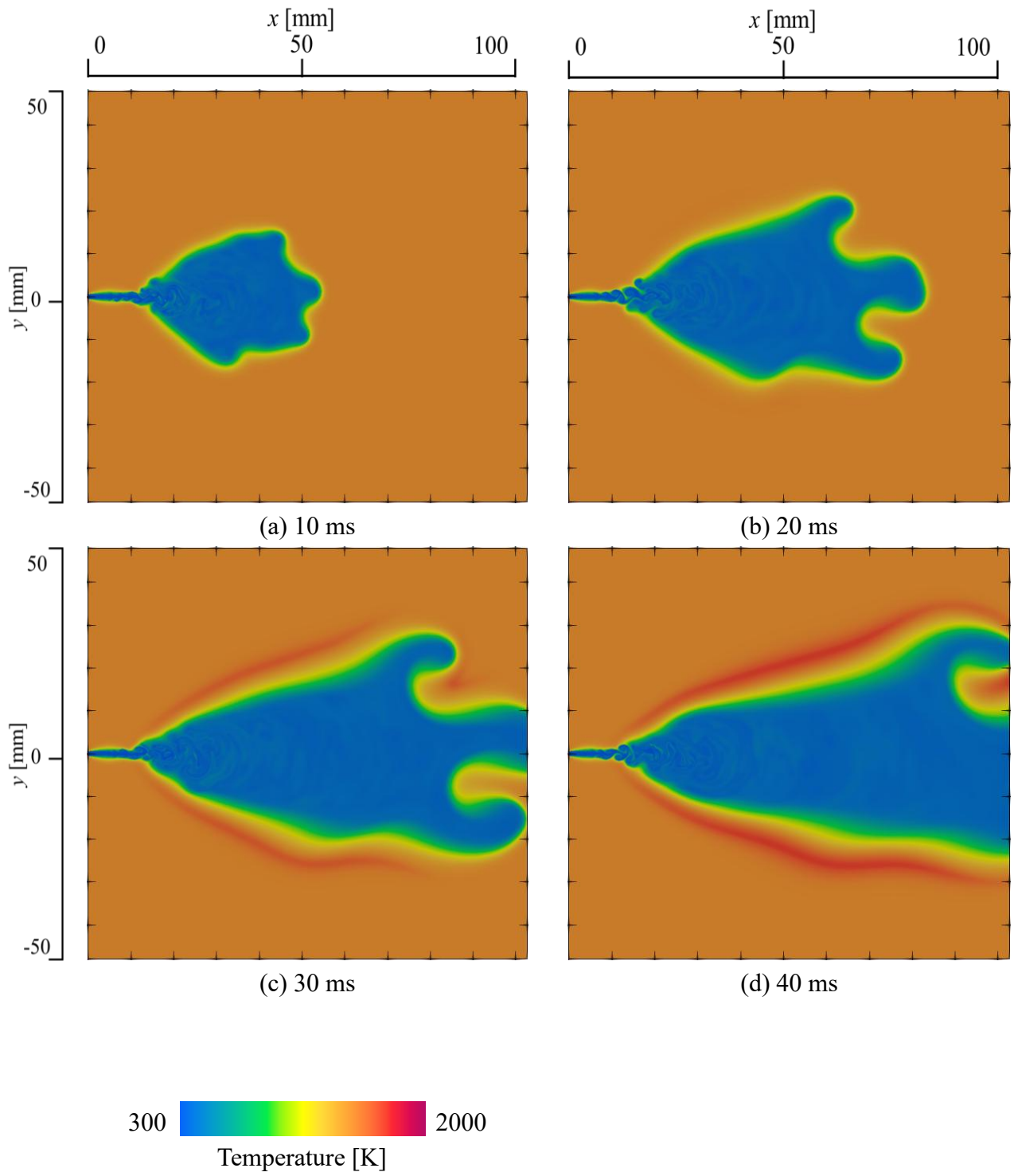


Fig.3.4 Time evolution of temperature distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

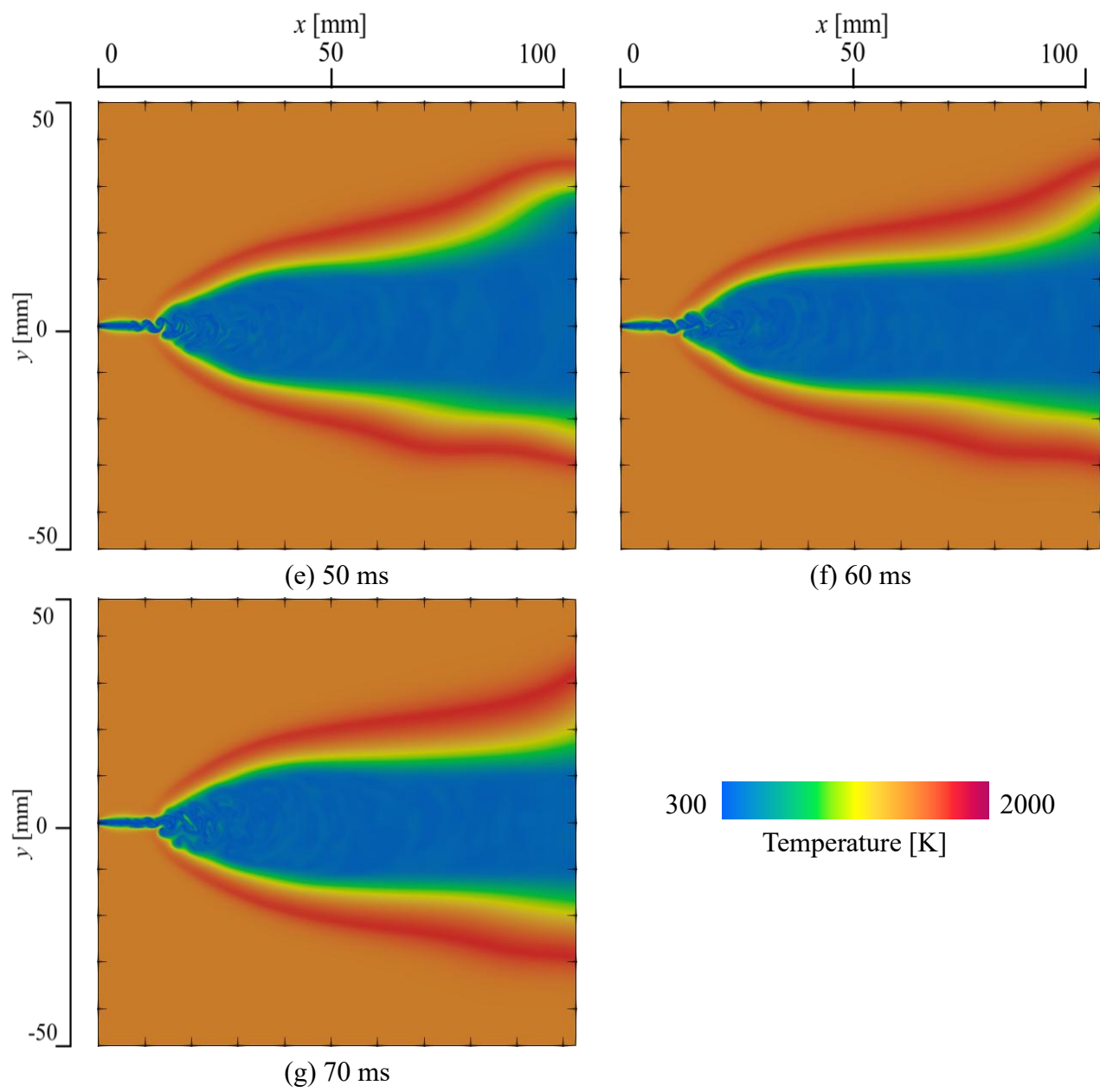


Fig.3.4 Continued.

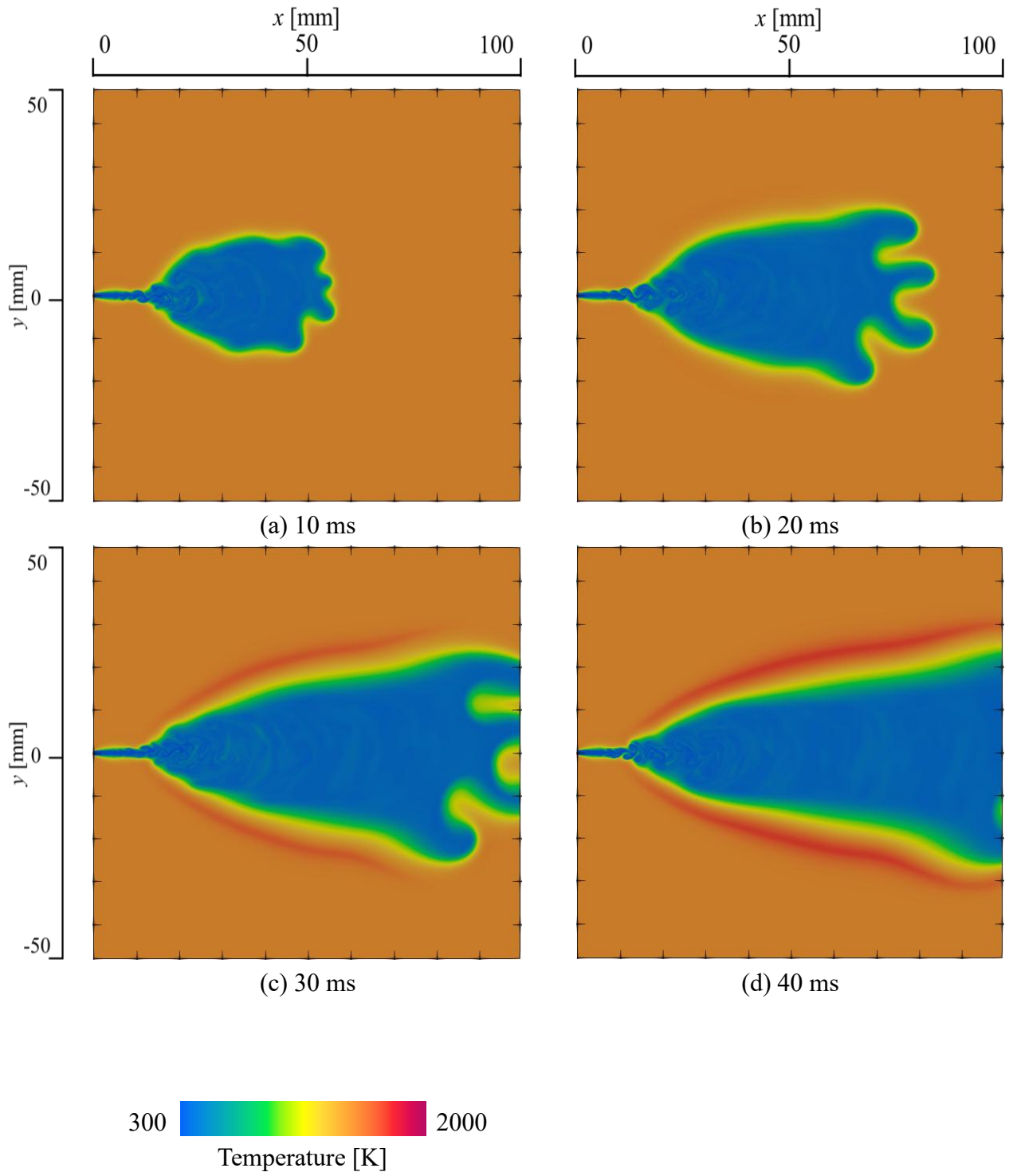


Fig.3.5 Time evolution of temperature distribution for MA diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

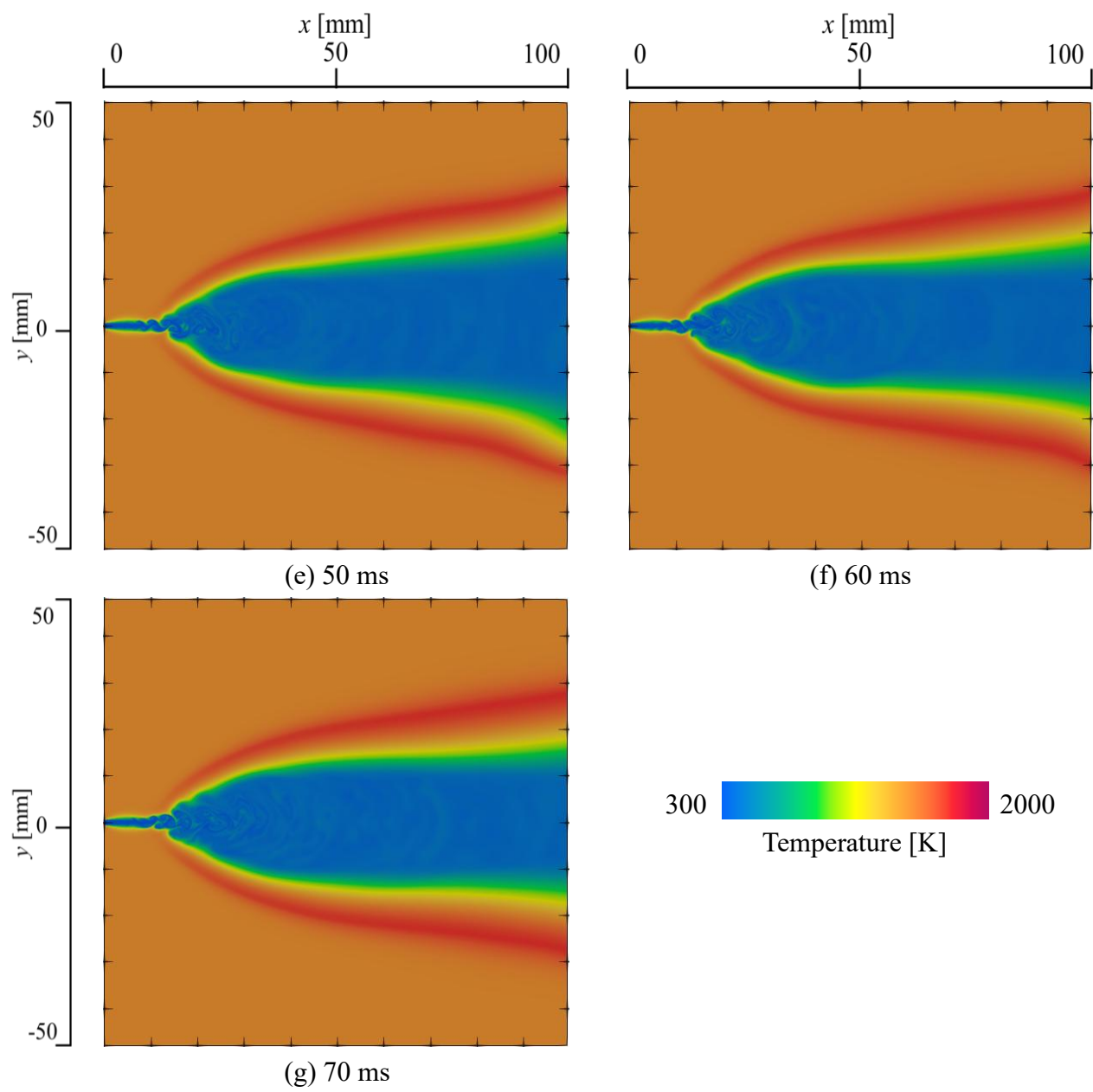


Fig.3.5 Continued.

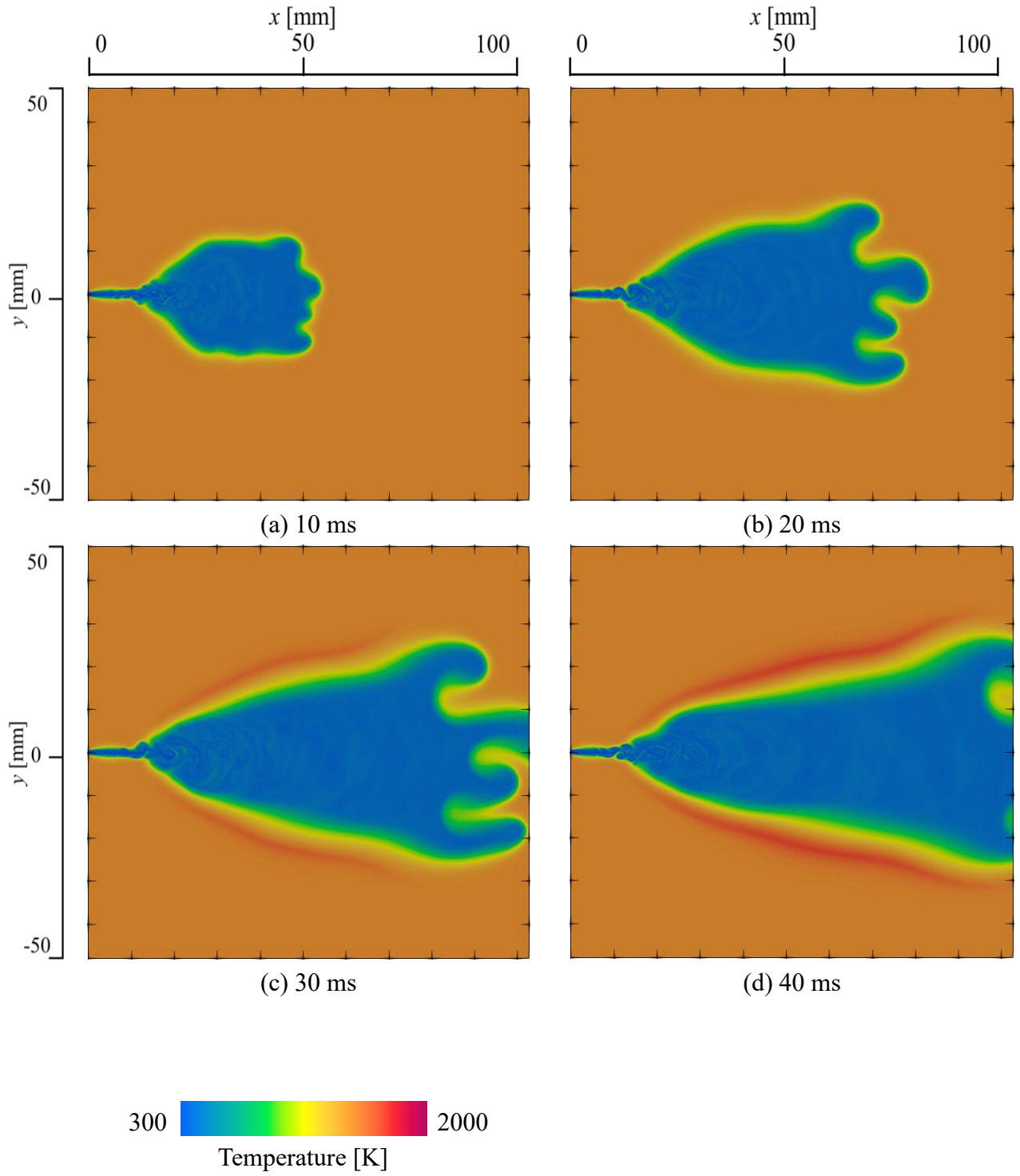


Fig.3.6 Time evolution of temperature distribution for Le=1 diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

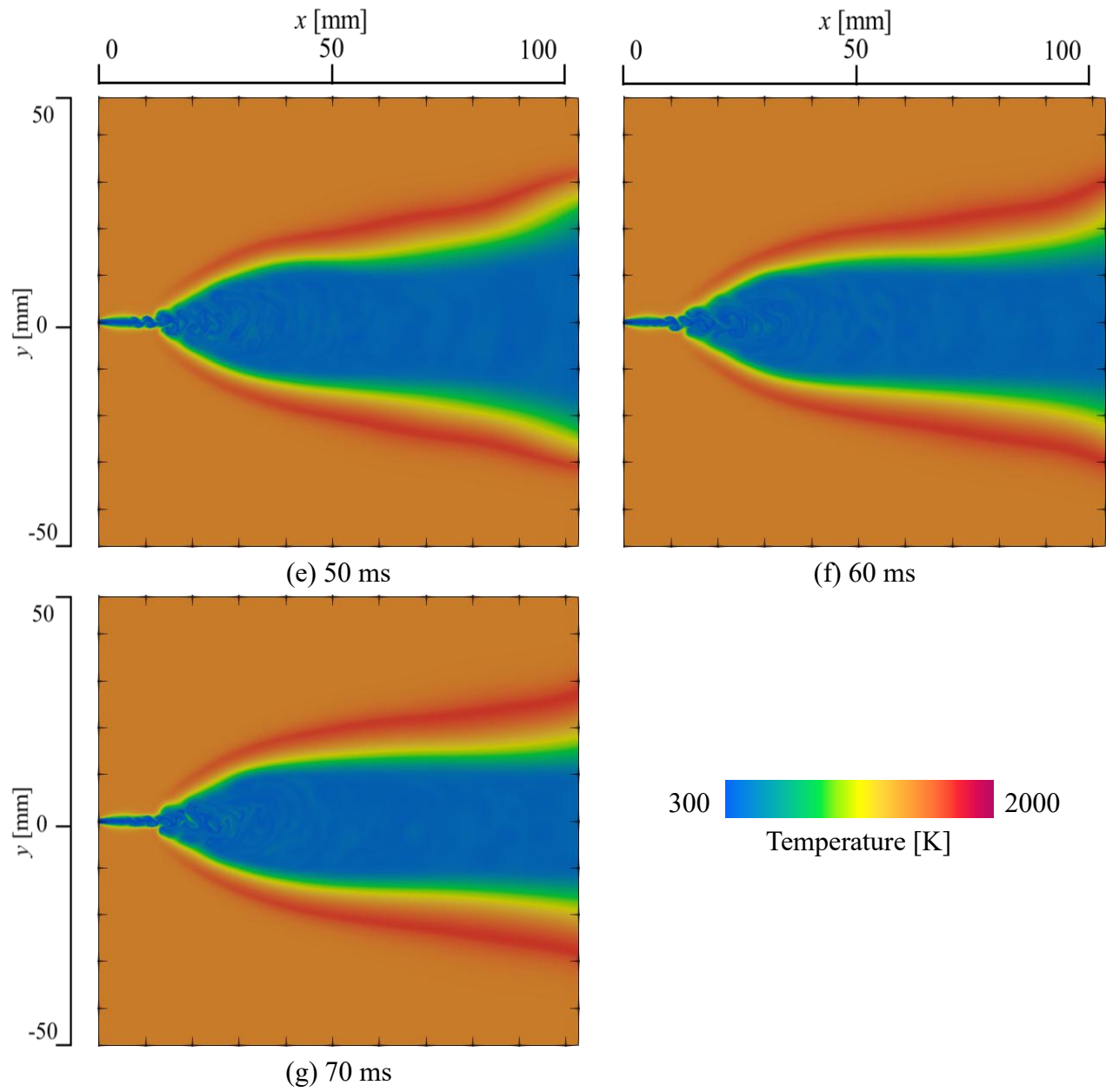


Fig.3.6 Continued.

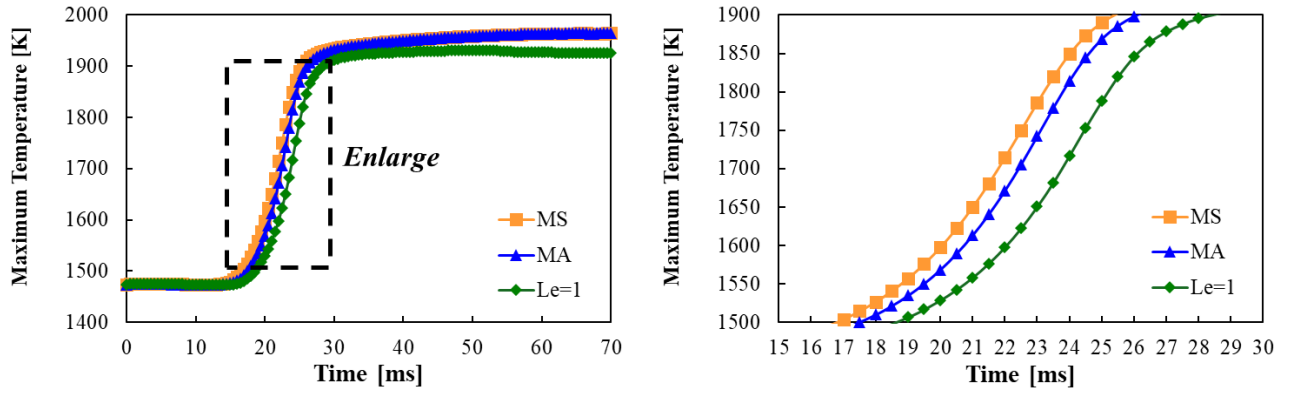


Fig.3.7 Comparison of time variation of maximum temperature at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$ among different diffusion models: overall view (left) and enlarged view (right).

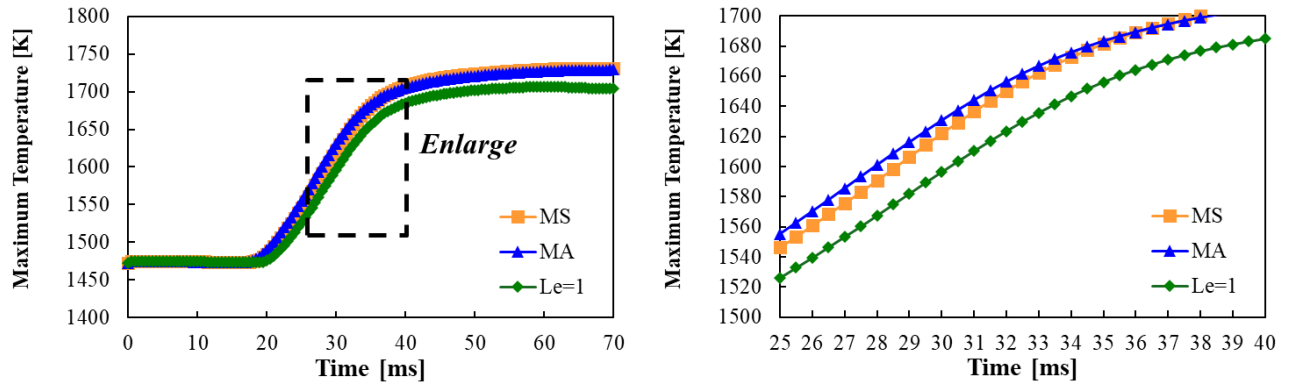


Fig.3.8 Comparison of time variation of maximum temperature at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$ among different diffusion models: overall view (left) and enlarged view (right).

3.2 浮き上がり高さによる比較

次に、各拡散モデルにおける火炎浮き上がり高さを比較する。NH₃燃焼において、NH₂はNH₃の初期分解過程で生成される主要な中間ラジカルであり、自己持続的な化学反応が開始される位置を直接的に反映する指標である。そのため、本研究では、NH₃噴流拡散火炎における火炎浮き上がり高さを、NH₂の空間分布に基づいて定義する。そこでまず、Fig.3.9 に酸素濃度 $X_{O_2} = 0.06$, MS を用いた計算における 70 ms 時点での NH₂質量分率の瞬間分布を示す。図より、流入後に顕著な温度上昇がみられる $x = 10$ mm 付近において NH₂が高濃度であり、化学反応が開始される位置を示す指標として適切であることが定性的に確認できる。

さらに、酸素濃度 $X_{O_2} = 0.06$ および $X_{O_2} = 0.03$ における拡散モデルの違いが火炎基部近傍に及ぼす影響を詳細に比較するため、NH₂が高濃度となる上流域における NH₂質量分率の瞬間分布図を Fig.3.10 に各条件で比較して示す。なお上流域は Fig.3.9 の黒破線で囲まれた領域である。図中、水色の線は NH₂質量分率の等値線であり、その値は各酸素濃度の MS 条件における NH₂質量分率の最大値の 80 % である。さらに、化学量論におけるスカラー消散率 χ_{st} の分布を併せて示す。 χ_{st} は混合分率の化学量論点 (Z_{st}) における混合分率 Z の勾配の大きさと拡散係数 D から $\chi_{st} = 2D|\nabla Z|^2|_{Z=Z_{st}}$ で定義される。本研究における Z_{st} は $X_{O_2} = 0.06$ では 0.046, $X_{O_2} = 0.03$ では 0.024 である。 χ_{st} の分布において白色と黒色が切り替わる閾値は、1 次元対向流拡散火炎における消炎時の値であり、 $X_{O_2} = 0.06$ では 4.25 s^{-1} である。 $X_{O_2} = 0.03$ では、 χ_{st} を増加させた際の明確な消炎点が存在しないため、 χ_{st} に対する最高温度のグラフにおける変曲点の値を採用し、 χ_{st} の閾値を 0.51 s^{-1} とした。Fig.3.10 より $X_{O_2} = 0.06$ の条件では、拡散モデルに依らず Z_{st} の等値線において、水色で示した NH₂ の線と χ_{st} の白色と黒色の切り替わる位置がほぼ一致することが分かる。 $X_{O_2} = 0.03$ の条件においても、 $X_{O_2} = 0.06$ の場合ほど明確ではないものの、NH₂ の線と χ_{st} の閾値位置は概ね一致することが分かる。このことから、火炎浮き上がり高さの基準として、MS 条件における NH₂質量分率の最大値の 80 % を用い、この等値線の最も上流部を火炎基部とし、流入面から火炎基部までの距離を火炎浮き上がり高さとして定義した。

以上の評価手法により算出した火炎浮き上がり高さを Table 3.1 にまとめて示す。Table 3.1 より、 $X_{O_2} = 0.06$ および $X_{O_2} = 0.03$ のいずれの条件においても、MA は MS とほぼ同等な浮き上がり高さを示すことが分かる。一方、Le=1 はいずれの酸素濃度条件においても、MS と比較して浮き上がり高さを過大評価する結果となった。

このような拡散モデル間での浮き上がり高さの違いについて考察する。NH₃ 燃焼における開始反応は NH₃ の NH₂ への分解反応である。本計算条件においては、分解反応のうち、OH により分解される $\text{NH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ が最も支配的であった。OH は比較的 Lewis 数の小さい化学種であり、Le=1 を仮定することで、火炎帯から未燃の上流側への拡散輸送を過小評価する。また、拡散性の高い化学種に H が挙げられる。H は $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$ と反応するこ

とにより，OH を生成する．そのため， $Le=1$ を仮定すると，火炎帯から未燃の上流側への H の拡散輸送を過小評価し，この反応が抑制され，OH の生成を過小評価する．このように $Le=1$ 仮定による OH および H の拡散性の過小評価はいずれも，上流部における OH 濃度の過小評価に繋がる．その結果，上流部における NH_3 の分解反応を過小評価し，より下流まで移流しないと NH_3 の分解反応が進行せず，浮き上がり高さを過大評価したと考えられる．

Table 3.1 Lift-off heights at 70 ms in [mm]

	MS	MA	$Le=1$
$X_{O_2} = 0.06$	11.4	11.2	12.9
$X_{O_2} = 0.03$	13.8	13.3	15.9

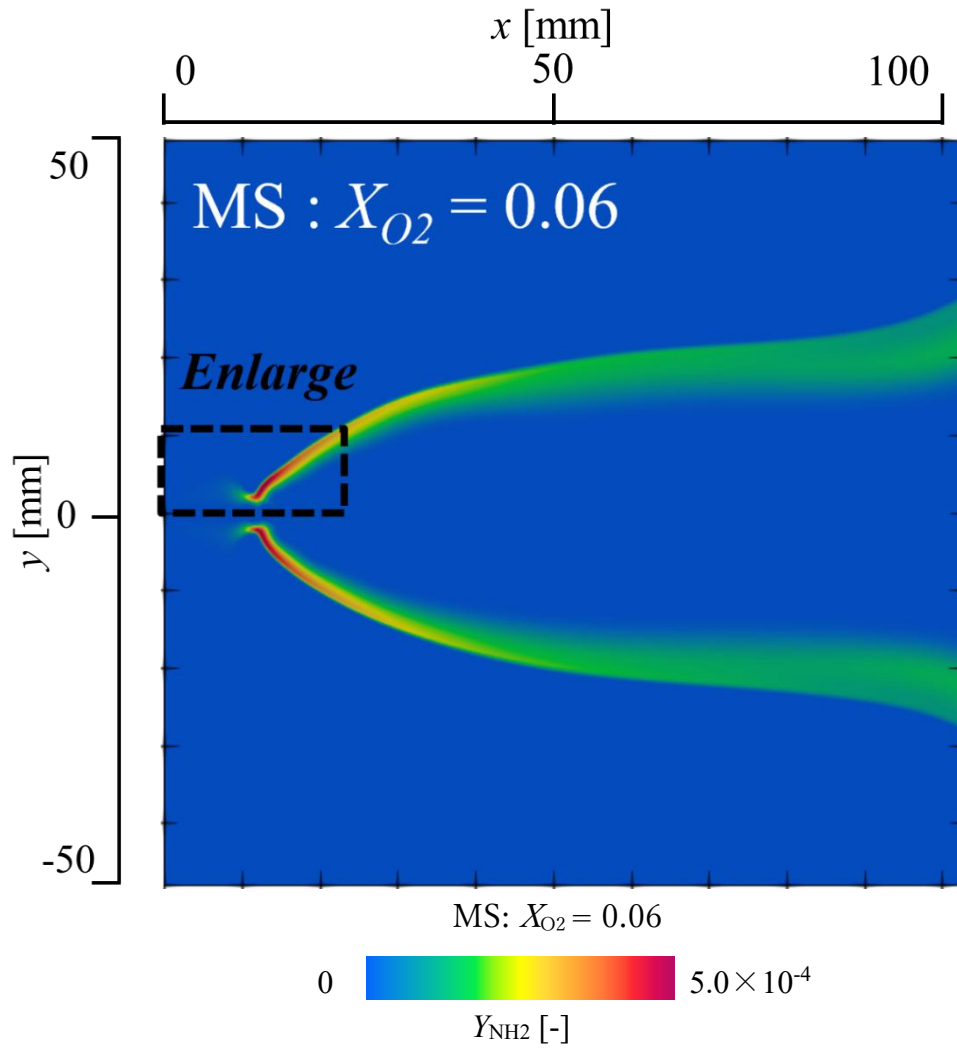


Fig.3.9 Instantaneous distribution of NH_2 mass fraction Y_{NH_2} for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$ at 70 ms.

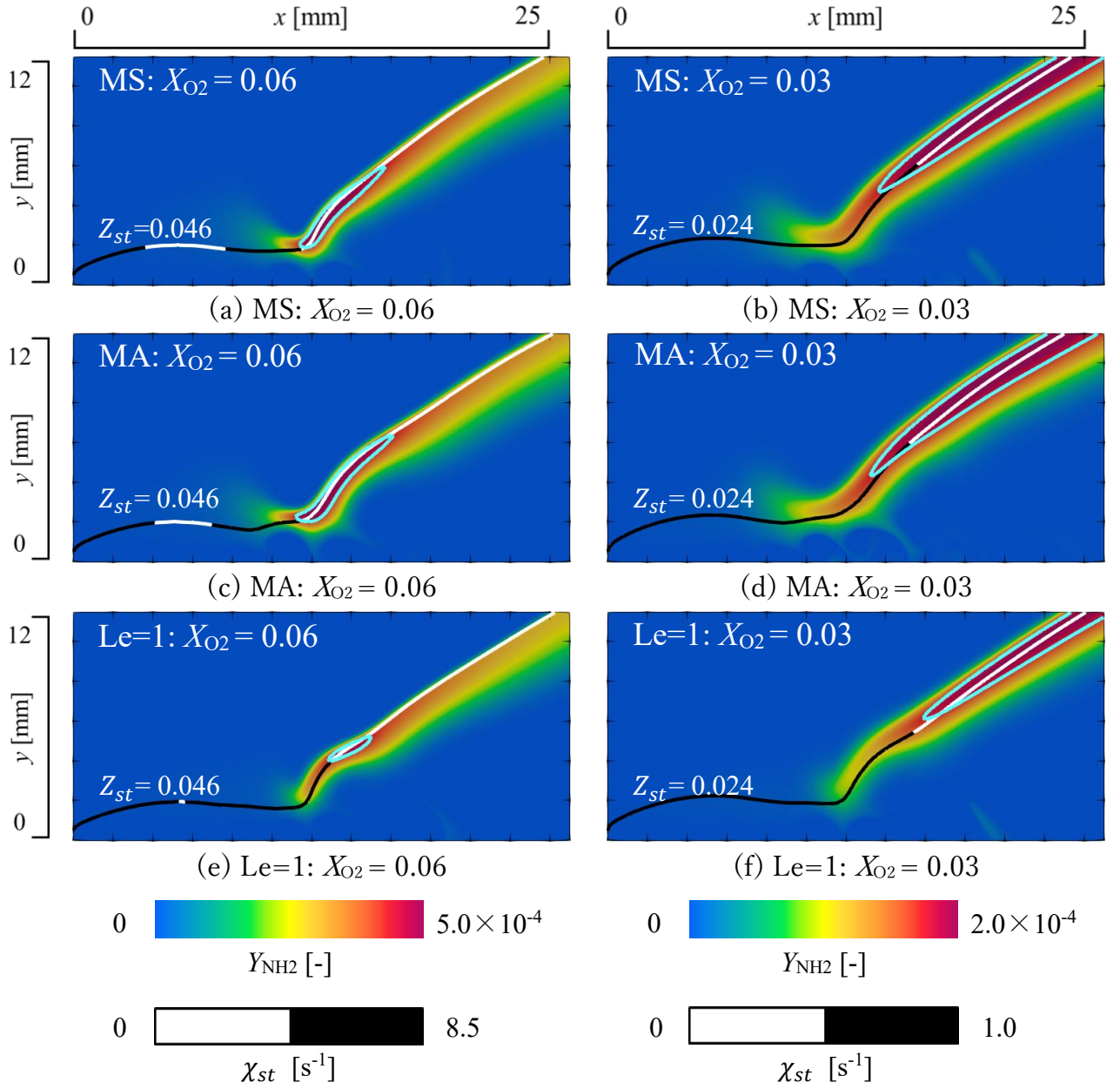


Fig.3.10 Comparison of enlarged-view distributions of NH_2 mass fraction Y_{NH_2} at 70 ms among different diffusion models. Cyan lines indicate isolines of Y_{NH_2} at 80% of maximum value for MS diffusion model at corresponding oxygen mole fractions X_{O_2} . Isolines of stoichiometric mixture fraction Z_{st} are colored by stoichiometric scalar dissipation rate χ_{st} . Panels (a), (c), and (e) show results at $X_{O_2} = 0.06$ for MS, MA, and Le=1 diffusion models, whereas panels (b), (d), and (f) show those at $X_{O_2} = 0.03$.

3.3 NO 比較

ここでは、 NH_3 燃料の燃焼過程において生成される NO_x について比較を行う．本節では、 NO_x の中でも主として NO に着目して議論を行い、 N_2O については次節で比較する． NO_x の一種である NO_2 については、 NO および N_2O と比較して燃焼による生成濃度のオーダーが約 1/100 程度と小さかったため、本論文では比較対象から除外する．

まず、 NO の質量分率 Y_{NO} の時間変化を比較するため、Fig.3.11, Fig.3.12 にそれぞれ、拡散モデル MS を用いた場合の酸素濃度 $X_{\text{O}_2}=0.06$, $X_{\text{O}_2}=0.03$ における Y_{NO} 分布を示す．Fig.3.11 より、 $X_{\text{O}_2}=0.06$ では、 NH_3 の流入後の火炎形成に伴い、火炎面近傍で NO が生成され、 Y_{NO} が時間とともに増加する様子が確認できる．特に 30 - 40 ms では、火炎面にそって高い Y_{NO} が存在しており NO 生成が活発である．その後、70 ms では火炎が安定した状態となり、火炎面に沿った Y_{NO} が下流域まで形成される．また、Fig.3.13 に示す 70 ms, $X_{\text{O}_2}=0.06$ における NO の生成率 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ の瞬間分布から、火炎基部を含む上流域において、 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ が高く、 NO が集中的に生成されていることが確認できる．一方、Fig.3.12 に示す $X_{\text{O}_2}=0.03$ の条件においても 30 ms 以降で Y_{NO} が増加し、40 ms では火炎面全体にそって高い領域が広がる．70 ms では、上流から中流にかけて相対的に高い Y_{NO} が存在していることが確認できる．ただし、 Y_{NO} の最大値は $X_{\text{O}_2}=0.06$ に比べて小さい．また、Fig.3.13 に示す 70 ms, $X_{\text{O}_2}=0.03$ における NO の生成率 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ の瞬間分布から、上流から中流にかけて広い範囲で NO が活発に生成されていることが確認できる．ただし、 Y_{NO} の最大値 $X_{\text{O}_2}=0.06$ に比べ約 1/10 であり、瞬間的な NO 生成強度は小さいと考えられる．

次に、拡散モデルの影響について比較する．Fig.3.14 に、70 ms における酸素濃度 $X_{\text{O}_2}=0.06$ の条件下で、各拡散モデル (MS, MA, Le=1) を用いた場合の、中心軸から y 方向上側での NO の質量分率 Y_{NO} および NO の生成率 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ の最大値を示す．ここで、 x 方向 (主流方向) の位置は、各条件において Y_{NO} が最大となる位置 (MS: $x=11.8$ mm, MA: $x=11.4$ mm, Le=1: $x=14.0$ mm), および中流域 ($x=60$ mm), 下流域 ($x=99$ mm) である．また、Fig.3.15 には、70 ms における $X_{\text{O}_2}=0.03$ の条件下での同様の分布を示す． $X_{\text{O}_2}=0.03$ では Y_{NO} が最大となる位置は MS: $x=20.9$ mm, MA: $x=20.2$ mm, Le=1: $x=26.3$ mm である．Fig.3.14 より、 $X_{\text{O}_2}=0.06$ では、いずれの拡散モデルにおいても、上流域で最大となった Y_{NO} は、中流域および下流域へ進むにつれて減少することが分かる．MS および MA は、いずれの位置においても同等の値を示すのに対し、Le=1 では、上流域で Y_{NO} を過小評価し、中流域および下流域では過大評価することが確認できる．一方、生成率 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ を比較すると、Le=1 では MS や MA と比較し、 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ が高いことが分かる．ただし、MS と MA においては、 Y_{NO} の最大値よりも上流側で、 $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ の最大値をとり、その値は Le=1 より大きい．そのため、MS と MA において Y_{NO} の最大値は Le=1 より大きくなる．

Fig.3.15 に示す $X_{O_2}=0.03$ の条件においても, Y_{NO} は上流域で最も高く, 中流域および下流域へ進むにつれて減少する傾向を示す. MS および MA は全ての位置においてほぼ同一の値を示しており, 拡散モデルの違いによる差は小さい. 一方, $Le=1$ では, 上流域において MS および MA と比較して Y_{NO} はやや小さい値を示すが, 中流域および下流域ではその差は縮小する. また, ω_{NO} を比較すると, $X_{O_2}=0.03$ の条件では, 上流域においてのみ $Le=1$ が MS および MA よりも低い値を示す. これは, $X_{O_2}=0.06$ と同様の傾向である. ただし, $X_{O_2}=0.06$ においては, Y_{NO} の最大値よりも上流側においてこのような傾向が見られる.

より詳細に拡散モデルによる影響を調査するため, NH_3 燃焼の反応経路に着目する. Fig.3.16 に, 70 ms における $X_{O_2}=0.06$, MS 拡散モデルを用いた場合の (a) 上流域 ($x=11.8$ mm), (b) 中流域 ($x=60$ mm), (c) 下流域 ($x=99$ mm) での N 原子に基づく反応経路図を示す. NO_x 生成に関する経路は赤色の矢印で示す. Fig.3.16 より, 主な NO 生成経路は, (i) $NH_2 \rightarrow HNO \rightarrow NO$, (ii) $NH_2 \rightarrow NH \rightarrow NO$, (iii) $NH_2 \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$ の三つであることが分かる. 特に $NH_2 \rightarrow HNO$ 経路は, 上流域では全体の約 30 % を占めるが, 中流域および下流域へ進むにつれてその割合は低下する. これは, 上流域では NH_2 濃度が高く, かつ O, OH ラジカルが比較的豊富に存在するため, NH_2 が酸化的に消費されて HNO を生成する反応が活発に進行するためである. 一方, 中流域から下流域にかけては, 反応の進行に伴って NH_2 の生成量が減少するとともに, NH, N_2H_2 , NNH を経由して N_2 へ至る還元的経路の寄与が相対的に増大する. その結果, $NH_2 \rightarrow HNO$ に代表される酸化的経路の寄与は低下し, Fuel- NO_x 生成よりも N_2 生成を指向する反応経路が支配的となる.

さらに, 上流域における拡散モデル差を比較するため, Fig.3.17 に 70 ms, $X_{O_2}=0.06$ 条件下での各拡散モデル, (a) MS ($x=11.8$ mm), (b) MA ($x=11.4$ mm), (c) $Le=1$ ($x=14.0$ mm) における反応経路図を示す. Fig.3.17 より, いずれの拡散モデルにおいても, 上流域では NH_2 , NH を経由して HNO および NO が生成される Fuel- NO_x 系の経路が主要であることが分かる. 特に $NH_2 \rightarrow HNO$ 経路は, 全モデルで NO 生成に対して重要な寄与を示しており, 上流域における NO 生成が NH_2 の酸化反応に強く支配されていることを示唆している. 一方で, その寄与割合には拡散モデル間で差が認められる. MS および MA では $NH_2 \rightarrow HNO$ 経路の割合が約 30 % と比較的大きいのに対し, $Le=1$ では H の拡散性の過小評価により, Y_{NO} が最大となる位置における H 濃度が高くなる. この H 濃度の違いは, Fig.3.19 に示す $X_{O_2}=0.06$ 条件下での 70 ms 時の H の質量分率 Y_H の瞬間分布に関する拡散モデル間の比較においても確認できる. その結果, $NH_2 + H \rightarrow H_2 + NH$ の経路が MS および MA と比べ顕著になり, 局所的な酸化反応の寄与が相対的に低下する. すなわち, NO 生成に対する $NH_2 \rightarrow HNO$ 経路の寄与は MS, MA に比べて小さく, ゆえに NH, NNH, N_2H_2 を経由した N_2 生成側の経路が相対的に強調される.

以上より、上流域の NO 生成領域では、 NH_2 を中心とし酸化・還元反応の競合が NO 生成量を規定しており、MA 拡散モデルでは、 $\text{Le}=1$ に比べ MS の反応経路を最も詳細に再現できていることが確認できた。

次に、酸素濃度の違いによる影響について検討する。Fig.3.18 に、70 ms, $X_{\text{O}_2}=0.03$ 条件下での各拡散モデル(a) MS ($x=20.9$ mm), (b) MA ($x=20.2$ mm), (c) $\text{Le}=1$ ($x=26.3$ mm) における反応経路図を示す。Fig.3.18 (a)より、 $X_{\text{O}_2}=0.03$ では $\text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO}$ 経由の NO 生成経路の寄与が Fig.3.17 (a)に示す $X_{\text{O}_2}=0.06$ に比べて低下し (約 30 % $\rightarrow$ 約 24 %), 一方で $\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2$ を経由する N_2 生成側経路の寄与が増大している (約 19 % $\rightarrow$ 約 27 %). すなわち、低酸素条件では NH_2 が酸化されて NO 側へ向かうよりも、 N_2 生成を指向する反応経路が相対的に強化され、Fuel-NOx 生成が抑制されることが示唆される。さらに、 $X_{\text{O}_2}=0.03$ 条件下における拡散モデル差を比較する。Fig.3.18 に示すように、MS ($x=20.9$ mm) および MA ($x=20.2$ mm) では反応経路の構造および寄与割合は概ね一致しており、MA は MS の反応経路を良好に再現している。一方、 $\text{Le}=1$ では Y_{NO} が最大となる位置が下流方向 ($x=26.3$ mm) へ移動する点が特徴的である。これは、前節でも述べている $\text{Le}=1$ 仮定により、浮き上がり高さが大きくなり、下流方向へ移動したため、 Y_{NO} が最大となる位置も下流方向へ移動したと考えられる。ただし、反応経路の寄与割合自体は MS および MA と大きくは変わらない。これは Fig.3.20 に示す $X_{\text{O}_2}=0.03$ 条件下での 70 ms 時の H の質量分率 Y_{H} の瞬間分布に関する拡散モデル間の比較において確認されるように、 Y_{NO} が最大となる位置における H 濃度に大きな差が見られないためと考えられる。以上により、 $X_{\text{O}_2}=0.03$ では拡散モデル差は主として NO 生成位置の違いとして現れることが示された。

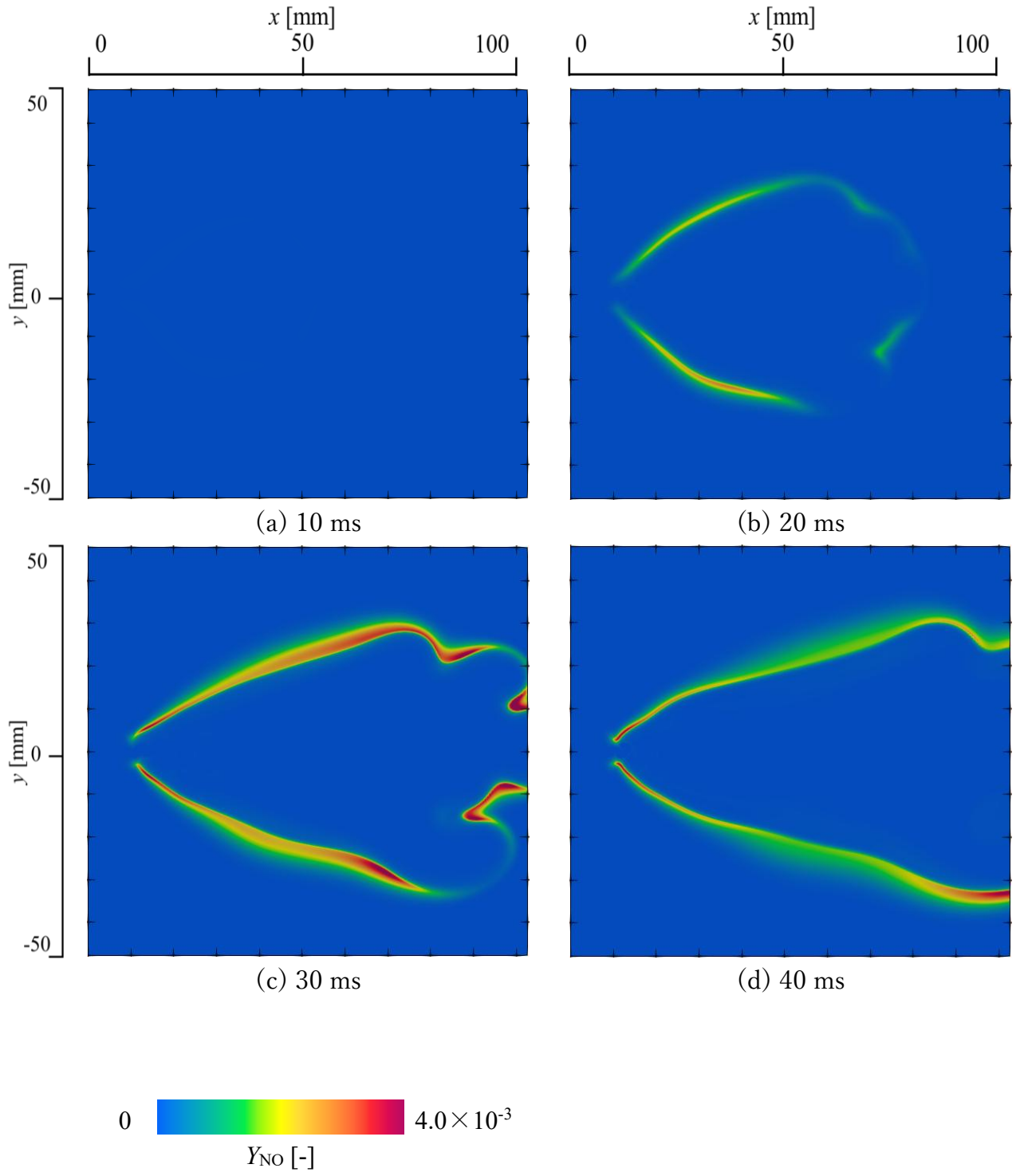


Fig.3.11 Time evolution of Y_{NO} distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{\text{O}_2} = 0.06$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

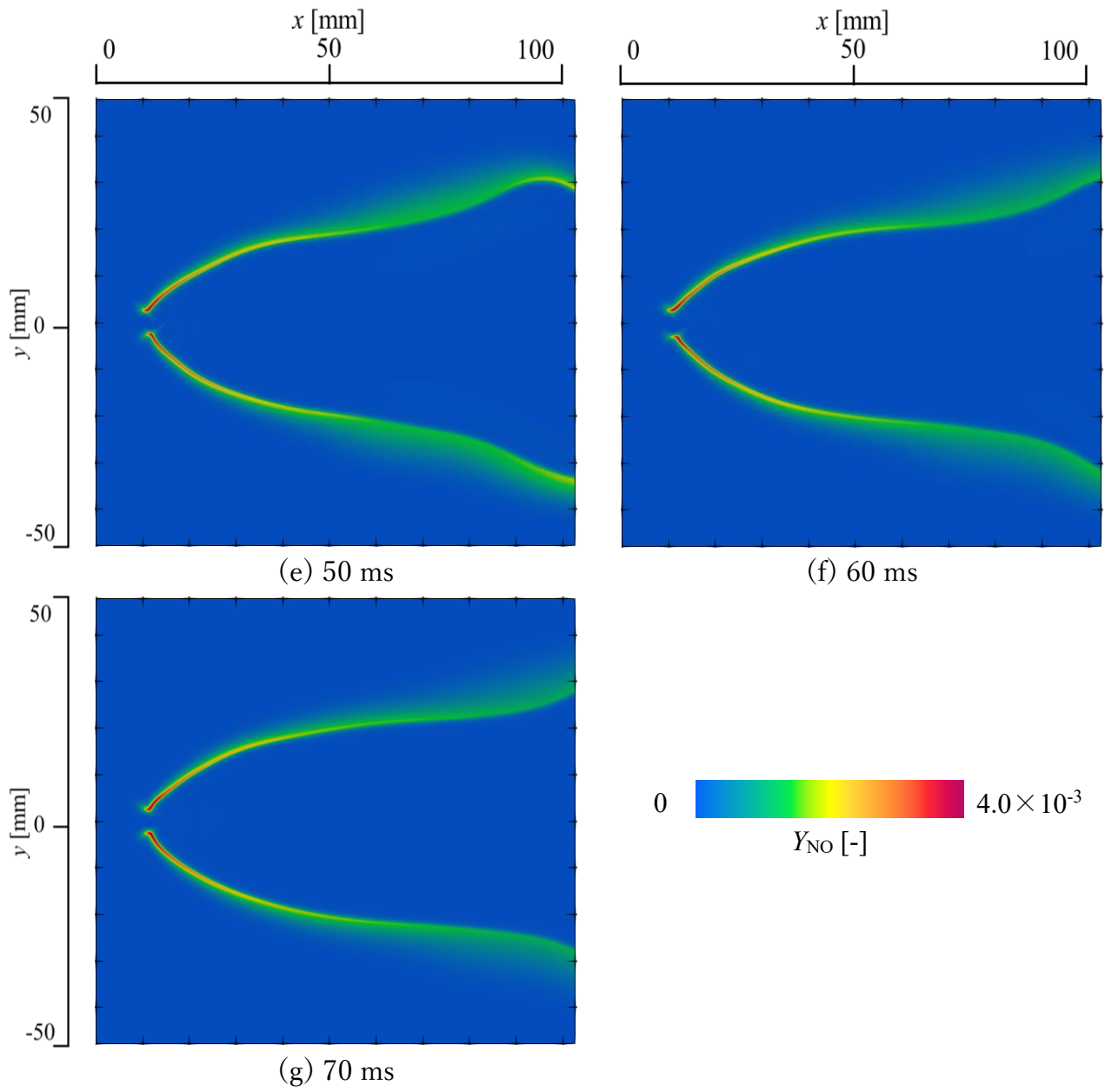


Fig.3.11 Continued.

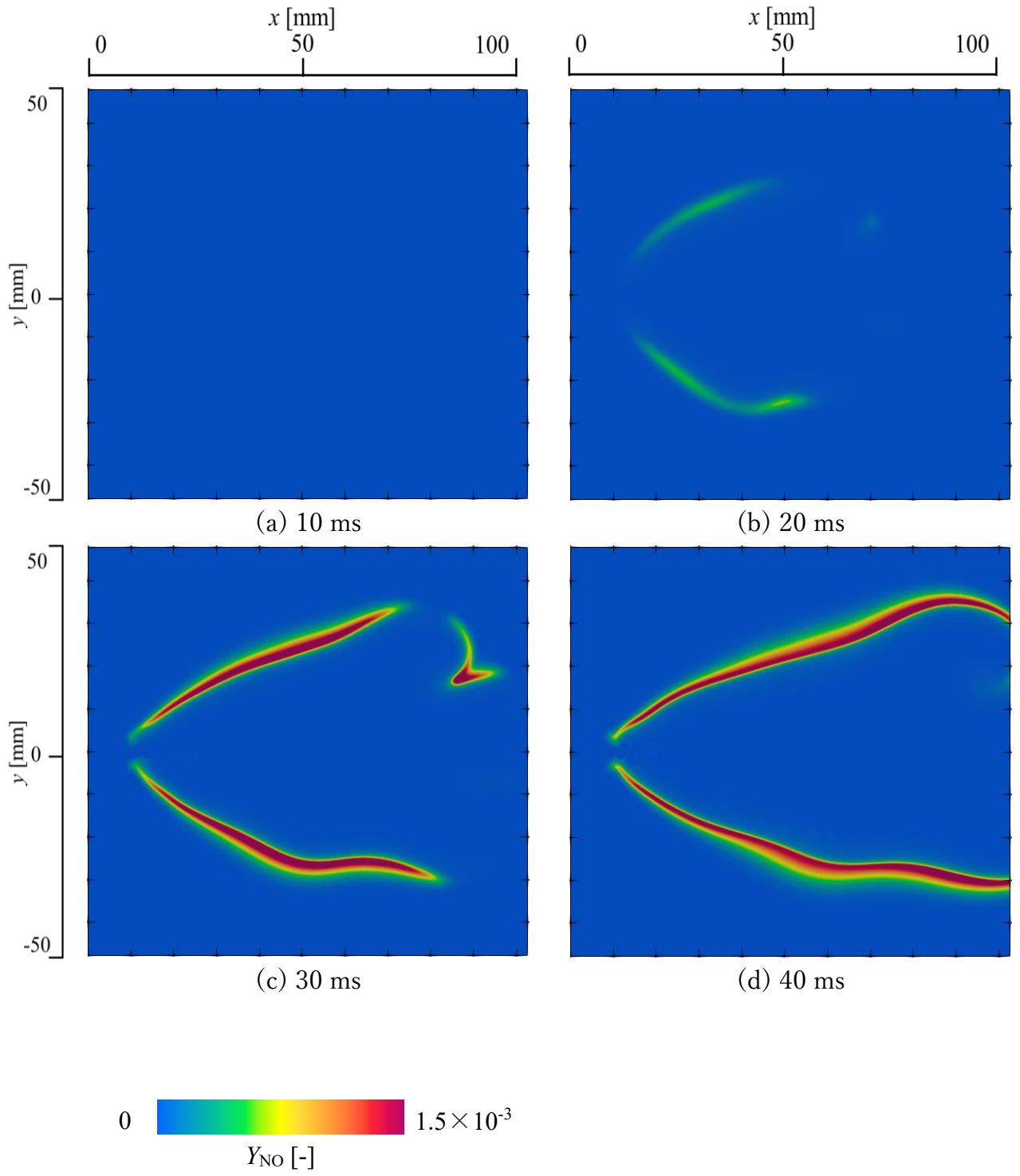


Fig.3.12 Time evolution of Y_{NO} distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{\text{O}_2} = 0.03$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

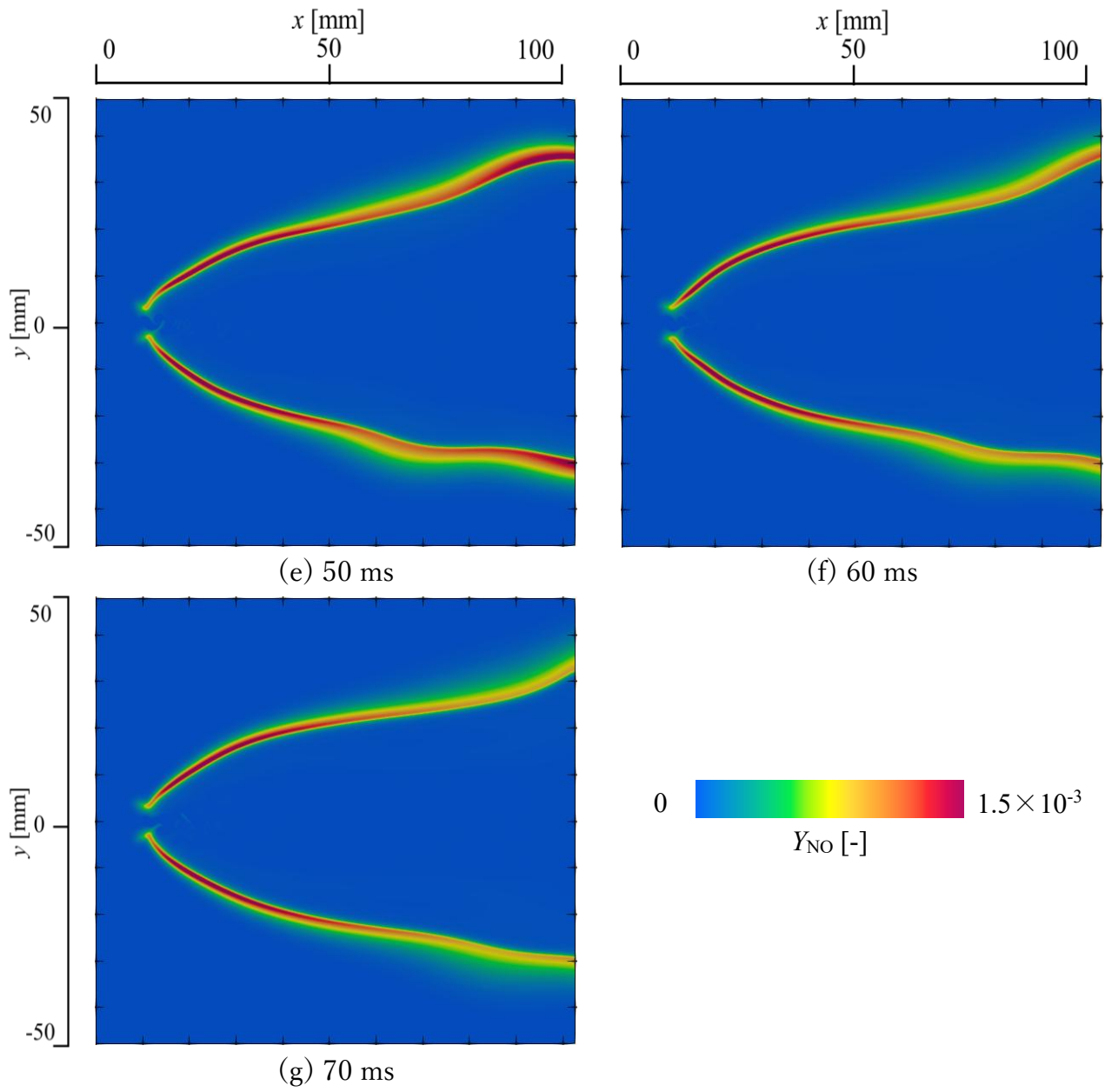


Fig.3.12 Continued.

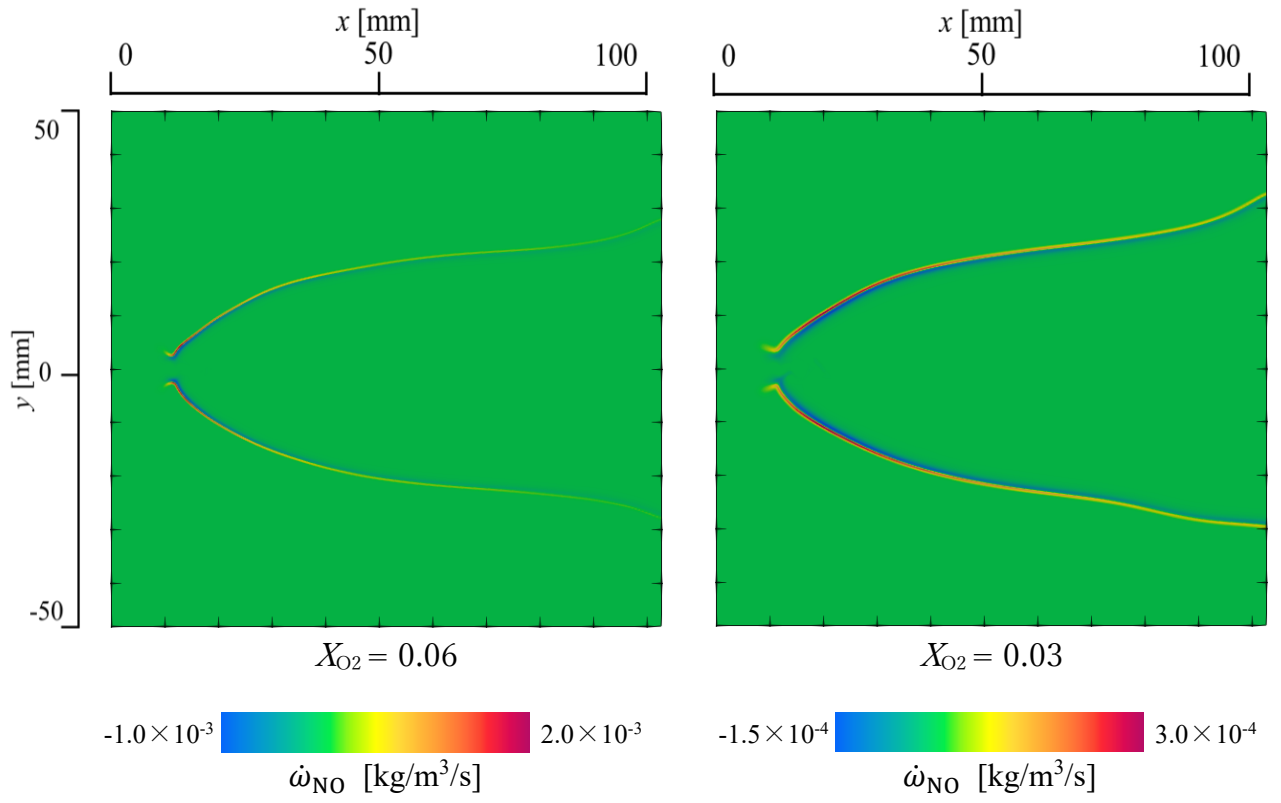


Fig.3.13 Instantaneous distribution of $\dot{\omega}_{\text{NO}}$ for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{\text{O}_2} = 0.06$ and $X_{\text{O}_2} = 0.03$ at 70 ms.

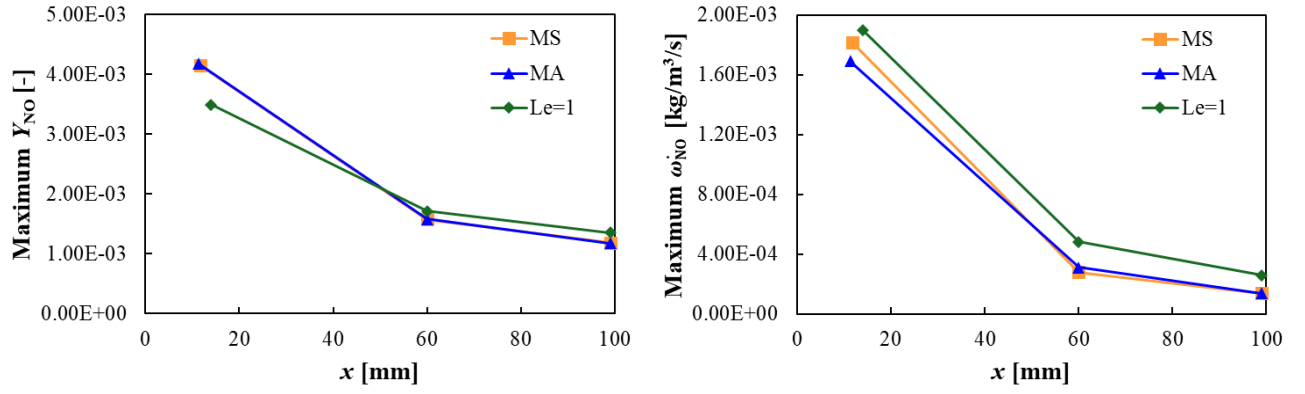


Fig.3.14 Comparison of the maximum Y_{NO} (left) and ω_{NO} (right)
at $X_{O_2} = 0.06$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

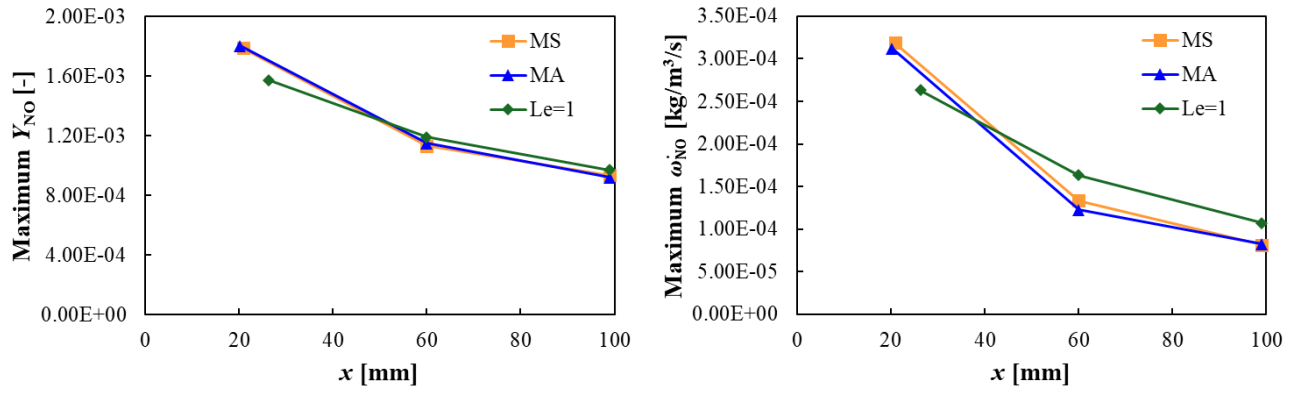


Fig.3.15 Comparison of the maximum Y_{NO} (left) and ω_{NO} (right)
at $X_{O_2} = 0.03$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

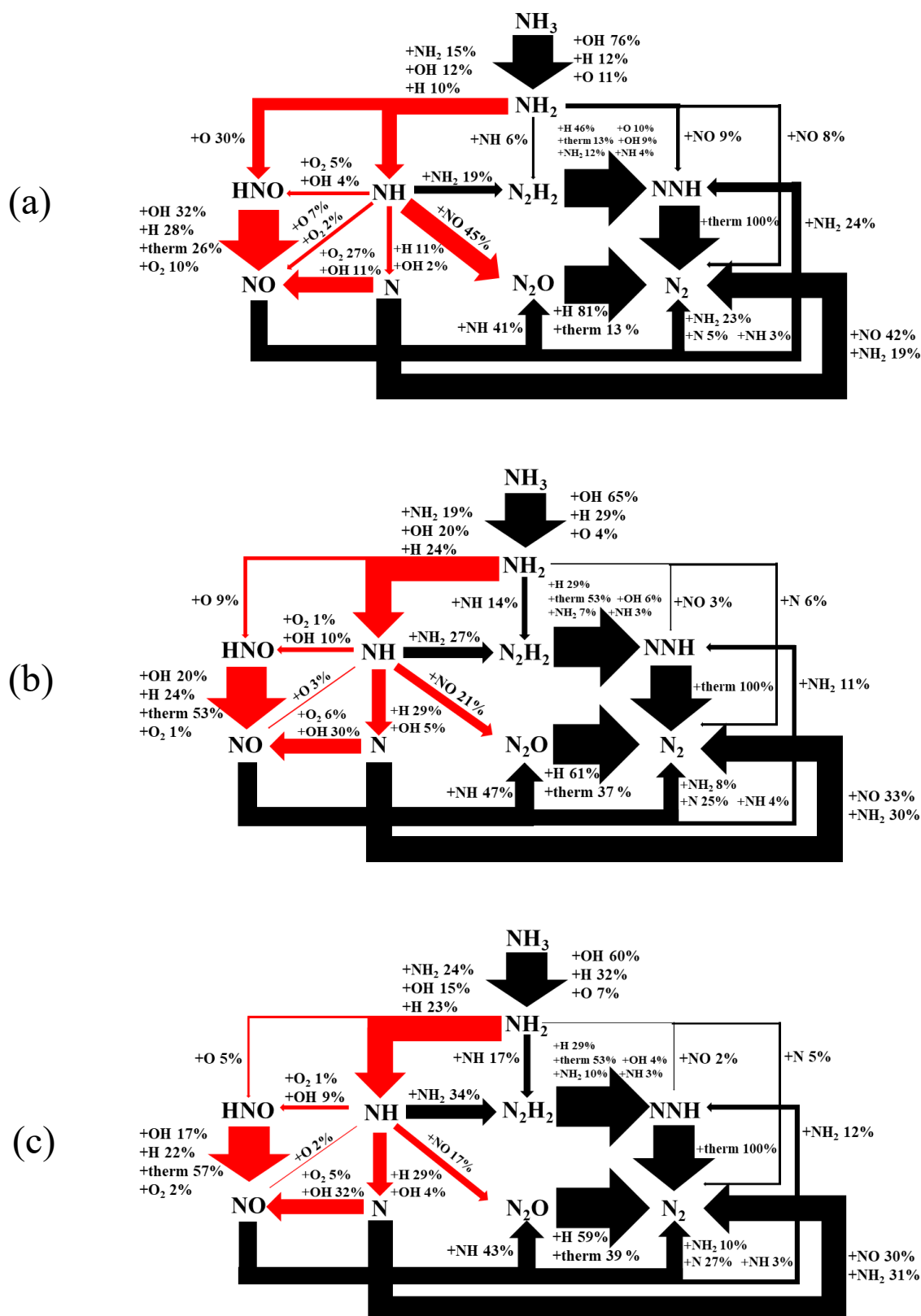


Fig.3.16 Integrated path-flux analysis based on the N atom in a non-premixed ammonia flame using the MS diffusion at $X_{O_2} = 0.06$

(a) $x = 11.8$ mm, (b) $x = 60$ mm, (c) $x = 99$ mm.

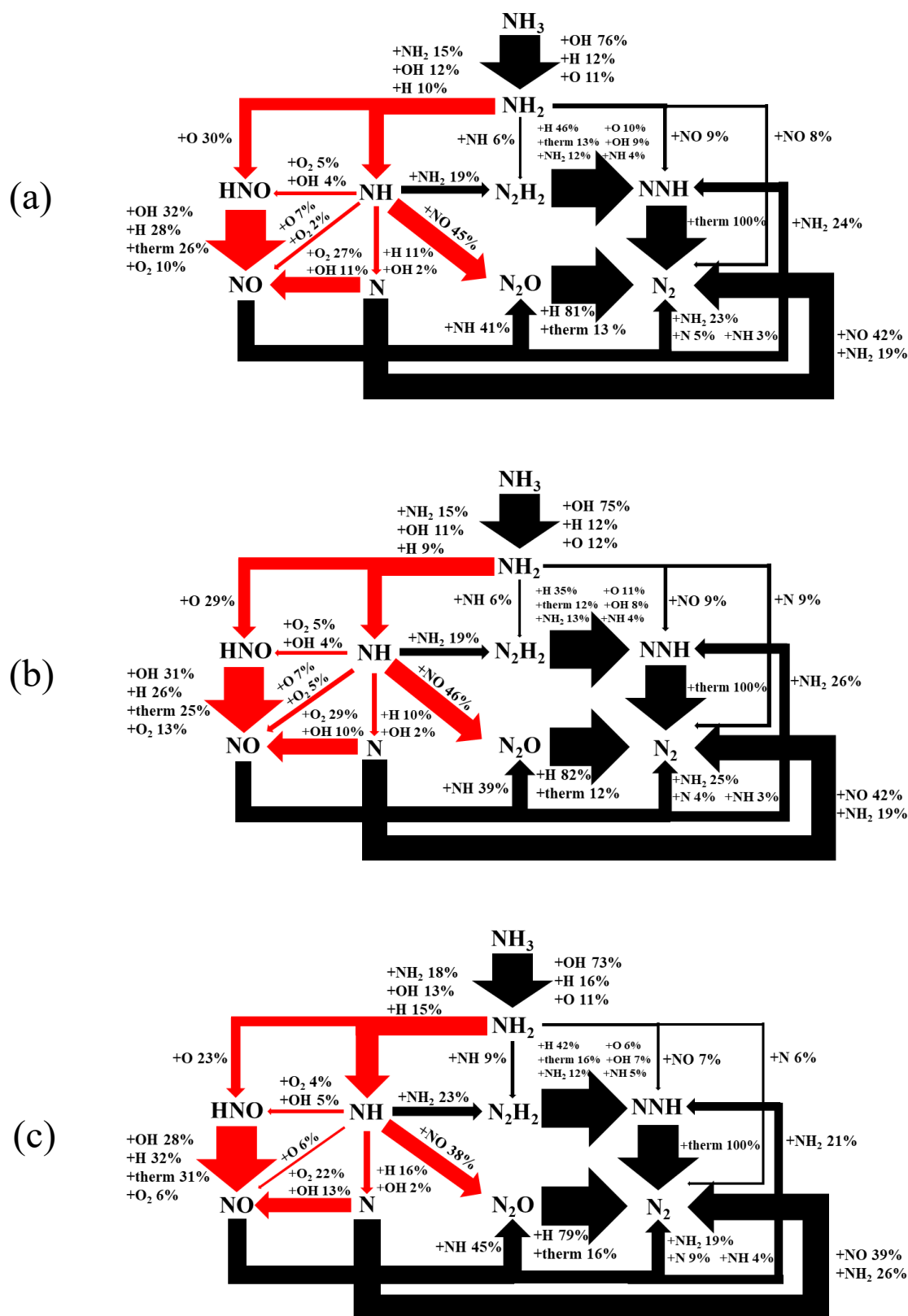


Fig.3.17 Integrated path-flux analysis based on the N atom in a non-premixed ammonia flame at $X_{\text{O}_2} = 0.06$

(a) MS ($x = 11.8$ mm), (b) MA ($x = 11.4$ mm), (c) Le=1 ($x = 14.0$ mm).

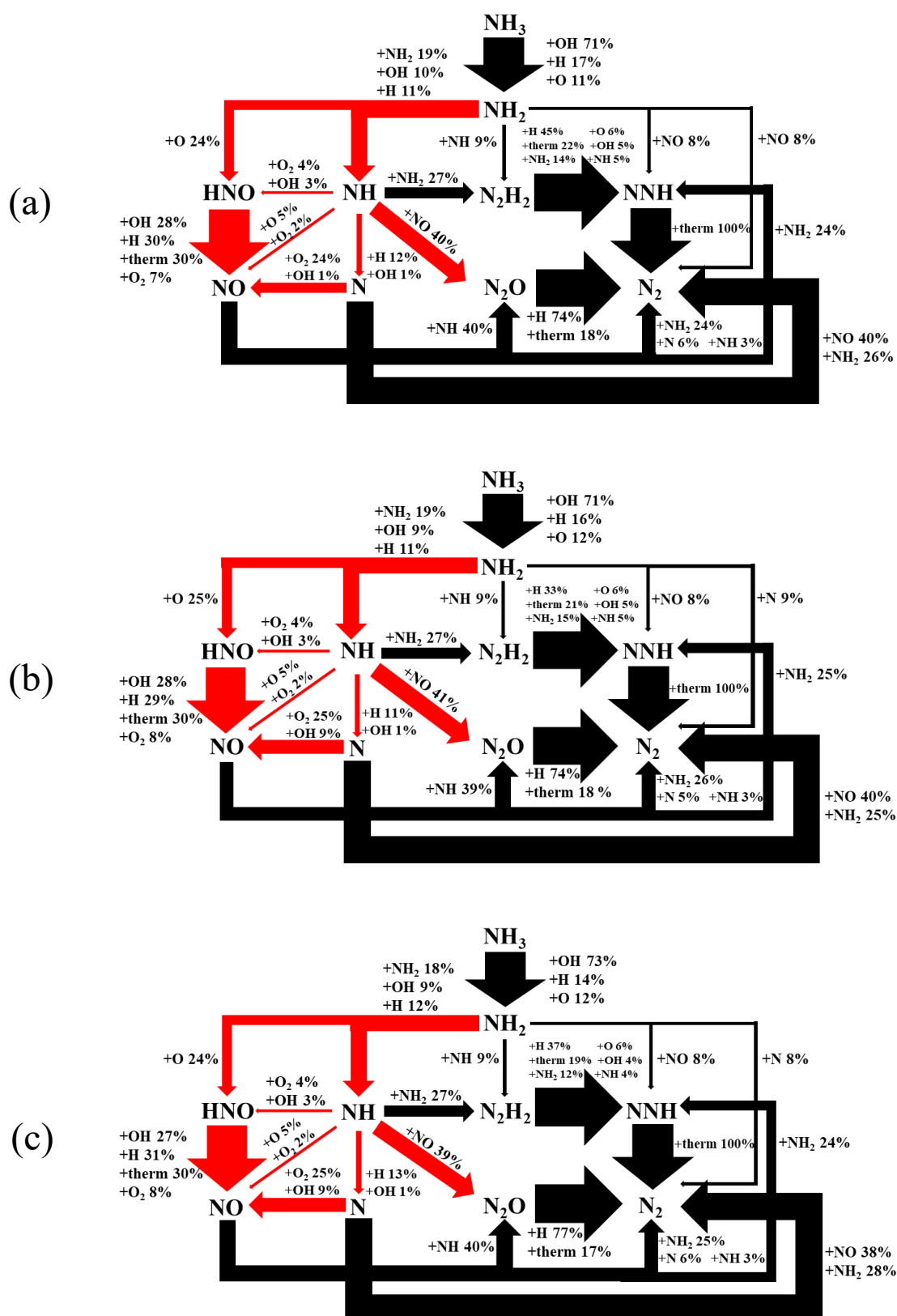


Fig.3.18 Integrated path-flux analysis based on the N atom in a non-premixed ammonia flame at $X_{O_2} = 0.03$

(a) MS ($x = 20.9$ mm), (b) MA ($x = 20.2$ mm), (c) Le=1 ($x = 26.3$ mm).

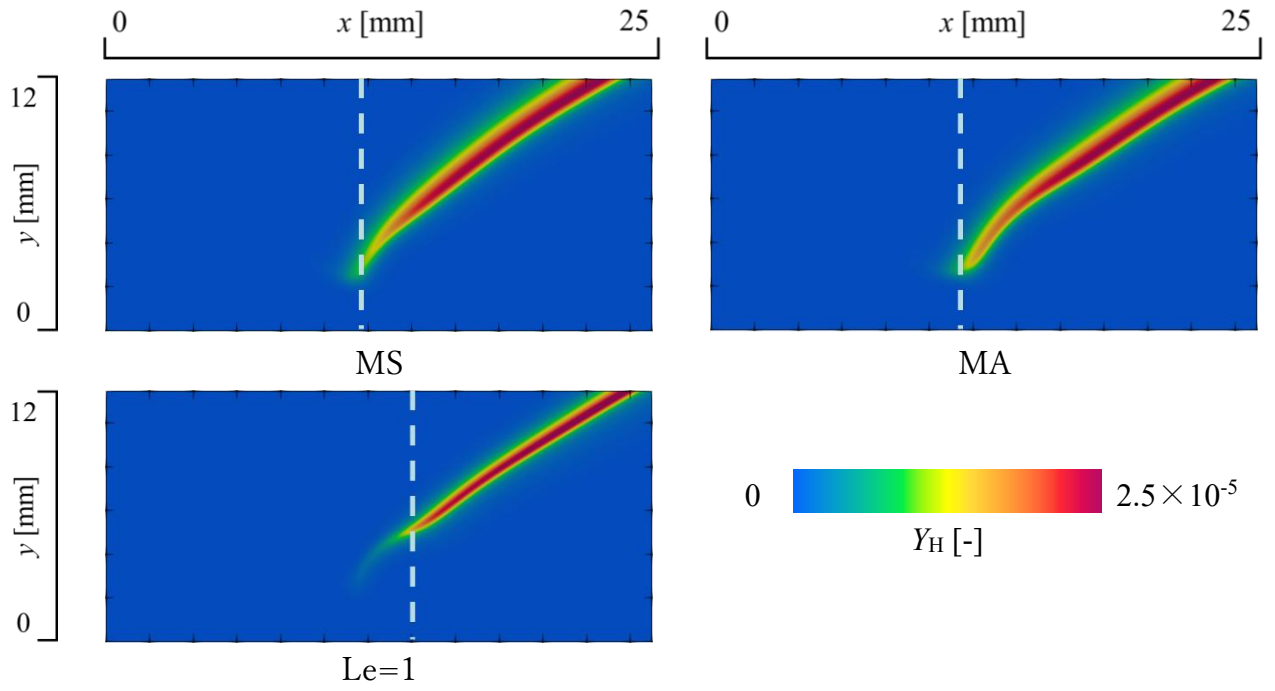


Fig.3.19 Comparisons of instantaneous distribution of H mass fraction Y_H among different diffusion models (MS, MA, Le=1) for oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$ at 70 ms, where the dashed line indicates the streamwise location x corresponding to the maximum Y_{NO} .

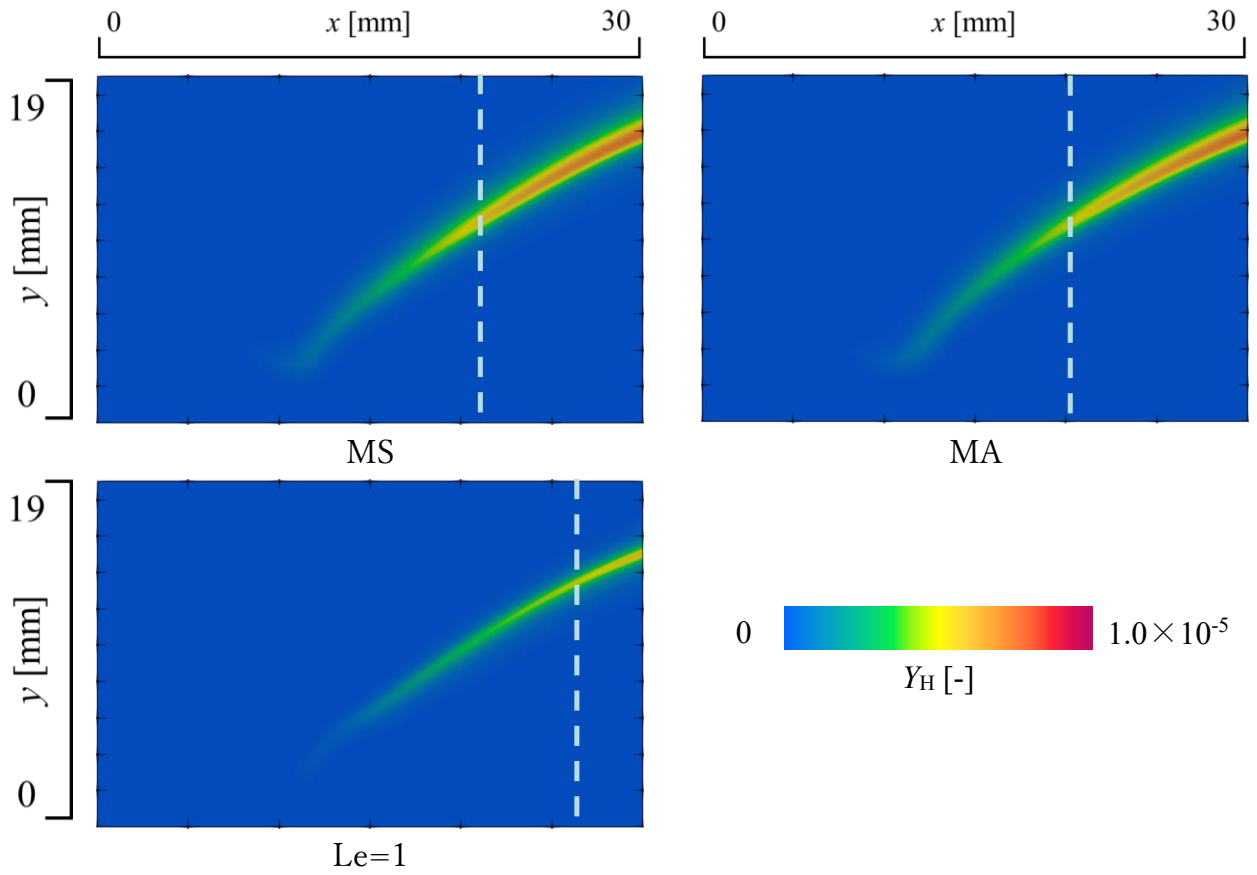


Fig.3.20 Comparisons of instantaneous distribution of H mass fraction Y_H among different diffusion models (MS, MA, Le=1) for oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$ at 70 ms, where the dashed line indicates the streamwise location x corresponding to the maximum Y_{NO} .

3.4 N₂O 比較

前節では、NH₃燃焼過程における NO 生成挙動および反応経路に着目し、酸素濃度および拡散モデルの違いが NO 生成に及ぼす影響を明らかにした。一方、NH₃燃焼では NO だけでなく、中間生成物として N₂O も生成され、その生成・消費挙動は NO_x 排出特性を理解する上で重要である。そこで本節では、N₂O に着目し、その分布特性および生成機構について詳細に比較・考察を行う。

まず、N₂O の質量分率 Y_{N_2O} の時間変化を比較するため、Fig.3.21, Fig.3.22 にそれぞれ、拡散モデル MS を用いた場合の酸素濃度 $X_{O_2} = 0.06, 0.03$ における Y_{N_2O} 分布を示す。Fig.3.21 と Fig.3.22 より、火炎が安定する 70 ms においては、 $X_{O_2} = 0.06, X_{O_2} = 0.03$ のいずれの条件においても、上流域で Y_{N_2O} が高いことが分かる。また、 $X_{O_2} = 0.03$ では $X_{O_2} = 0.06$ に比べて、高濃度の Y_{N_2O} がより広範囲に分布していることが確認できる。

Fig.3.23 に、70 ms, 下流域 ($x = 99$ mm) における酸素濃度 $X_{O_2} = 0.06$ の条件下で、各拡散モデル (MS, MA, Le=1) を用いた場合の、中心軸から y 方向上側での N₂O の質量分率 Y_{N_2O} および N₂O の生成率 $\dot{\omega}_{N_2O}$ の瞬間分布を示す。また、Fig.3.24 には、70 ms における $X_{O_2} = 0.03$ の条件下での同様の分布を示す。Fig.3.23 より、 Y_{N_2O} は $y = 13$ mm および $y = 25$ mm 付近の 2 箇所でピークを示すことが確認できる。一方、 $\dot{\omega}_{N_2O}$ においては、 $y = 25$ mm 付近の 1 箇所でのみ、N₂O の生成・消費が顕著に生じている。このことから、 $y = 13$ mm における Y_{N_2O} のピークは、その位置で新たに生成されたものではなく、上流域で生成された N₂O が下流域へ移流した結果であると考えられる。この傾向は、 $X_{O_2} = 0.03$ の条件においても同様に確認できる。

以上の結果を踏まえ、N₂O の生成・消費が支配的に行われている領域に着目し、各拡散モデルにおける Y_{N_2O} の最大値を比較する。Fig.3.25 に、70 ms における $X_{O_2} = 0.06$ の条件下で、各拡散モデル (MS, MA, Le=1) を用いた場合の、中心軸から y 方向上側への Y_{N_2O} および $\dot{\omega}_{N_2O}$ の最大値を示す。ここで、 x 方向 (主流方向) の位置は、各条件において Y_{N_2O} が最大となる位置 (MS: $x = 11.9$ mm, MA: $x = 11.7$ mm, Le=1: $x = 12.4$ mm), ならびに中流域 ($x = 60$ mm), 下流域 ($x = 99$ mm) とした。また、Fig.3.26 には、70 ms における $X_{O_2} = 0.03$ の条件下での同様の結果を示す。なお、 $X_{O_2} = 0.03$ において Y_{N_2O} が最大となる位置は、MS: $x = 17.0$ mm, MA: $x = 17.2$ mm, Le=1: $x = 19.4$ mm である。Fig.3.25 より、 $X_{O_2} = 0.06$ の条件では、各拡散モデル間で Y_{N_2O} の最大値に大きな差はみられない。一方、 $\dot{\omega}_{N_2O}$ に着目すると、Le=1 では MS, MA に比べ、上流域では過小評価し、中流域および下流域では過大評価する傾向が確認できる。これは、後述するように上流部においては、Le=1 仮定により、H の拡散を過小評価することにより、 $NH + H \rightarrow H_2 + N$ の反応が進行し、 $NH + NO \rightarrow N_2O + H$ の反応が抑制されるためであると考えられる。これらの傾向は、Fig.3.26 に示す $X_{O_2} = 0.03$ の条件においても同様に確認できる。

次に、 NH_3 燃焼の反応経路に着目し、 N_2O の生成機構について考察する。Fig.3.16 (a)より、 N_2O の主な生成経路は $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ であることが分かる。また、Fig.3.16 より、上流域では NH から N_2O への反応割合が約 45 % と高いのに対し、中流域および下流域へ進むにつれてその割合が低下していることが確認できる。この傾向は Fig.3.25 に示した N_2O の生成率分布とも整合しており、 N_2O の生成が主として火炎基部付近の上流域で活発に進行していることを示している。Fig.3.17 に示す $X_{\text{O}_2} = 0.06$ の条件における各拡散モデルの反応経路を比較すると、MS および MA では N_2O への反応割合がそれぞれ 45 %、46 % とほぼ同等であるのに対し、 $\text{Le}=1$ では約 38 % と過小評価されていることが分かる。Fig.3.19 で確認されたように、 $\text{Le}=1$ 仮定により、 H の拡散を過小評価するため、 Y_{NO} が最大となる位置における H 濃度が高くなる。そのため、 $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}$ の反応が進行することにより、 $\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ の経路が抑制されるため N_2O への反応割合を過小評価すると考えられる。一方、 $X_{\text{O}_2} = 0.03$ の条件では、MS、MA、 $\text{Le}=1$ のいずれのモデルにおいても N_2O への反応割合はおよそ 40 % 程度であり、大きな差はみられない。これは、 $X_{\text{O}_2} = 0.03$ では、 $X_{\text{O}_2} = 0.06$ に比べ、火炎温度が低く、Fig.3.20 で確認されたように、上流域において Y_{H} の濃度が低く、 Y_{NO} が最大となる位置における H 濃度に大きな差が見られないためと考えられる。

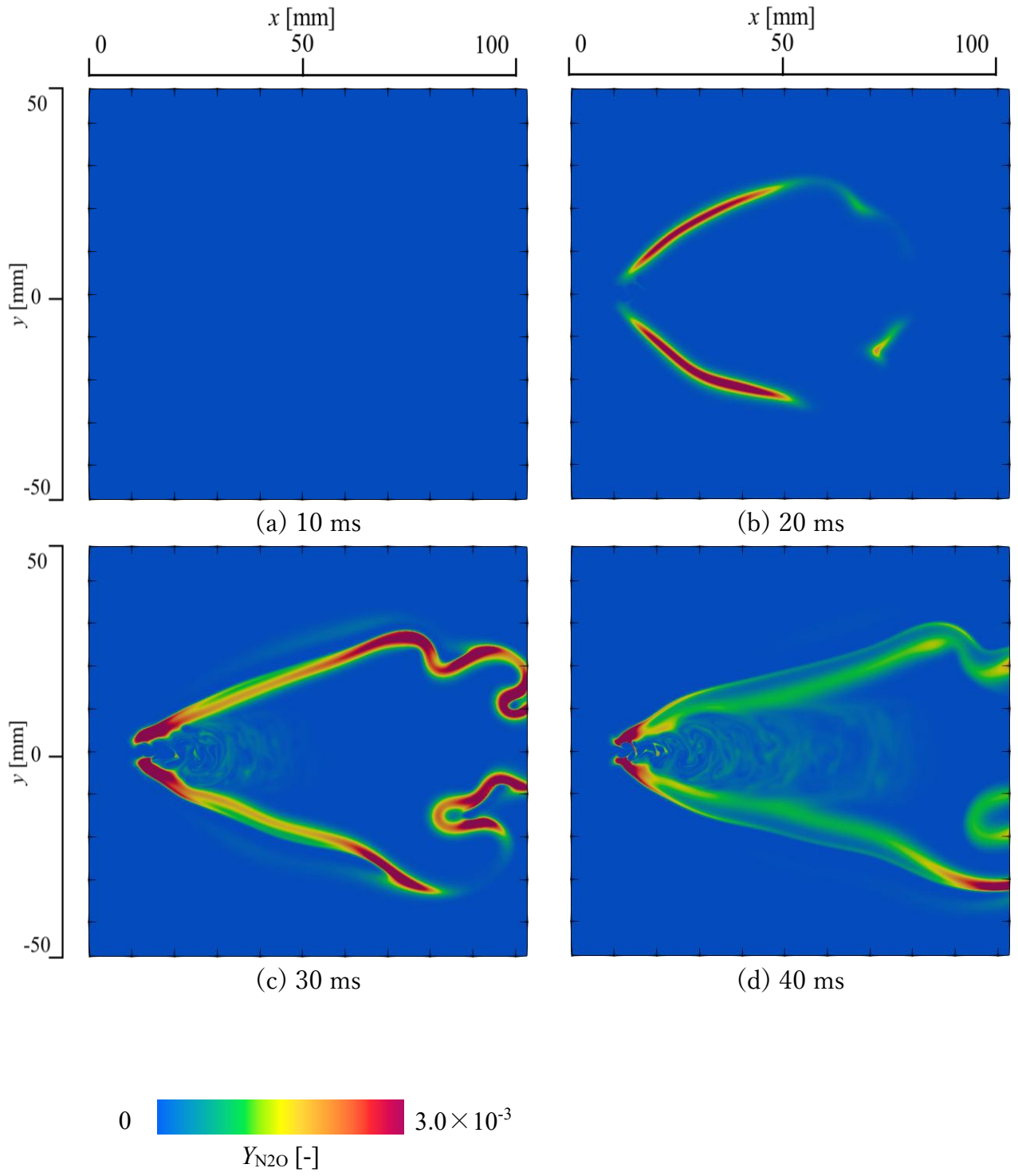


Fig.3.21 Time evolution of Y_{N_2O} distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.06$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

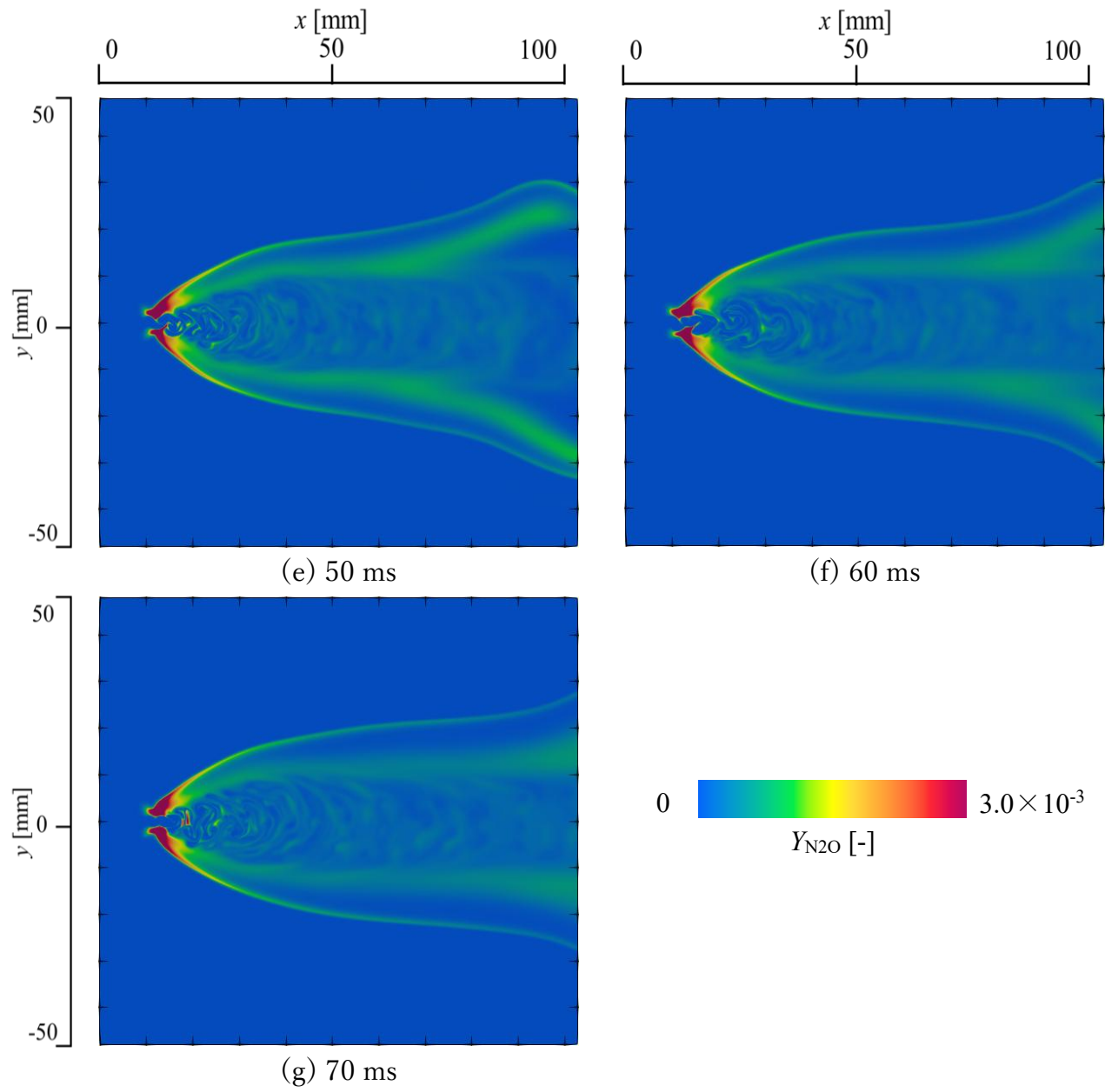


Fig.3.21 Continued.

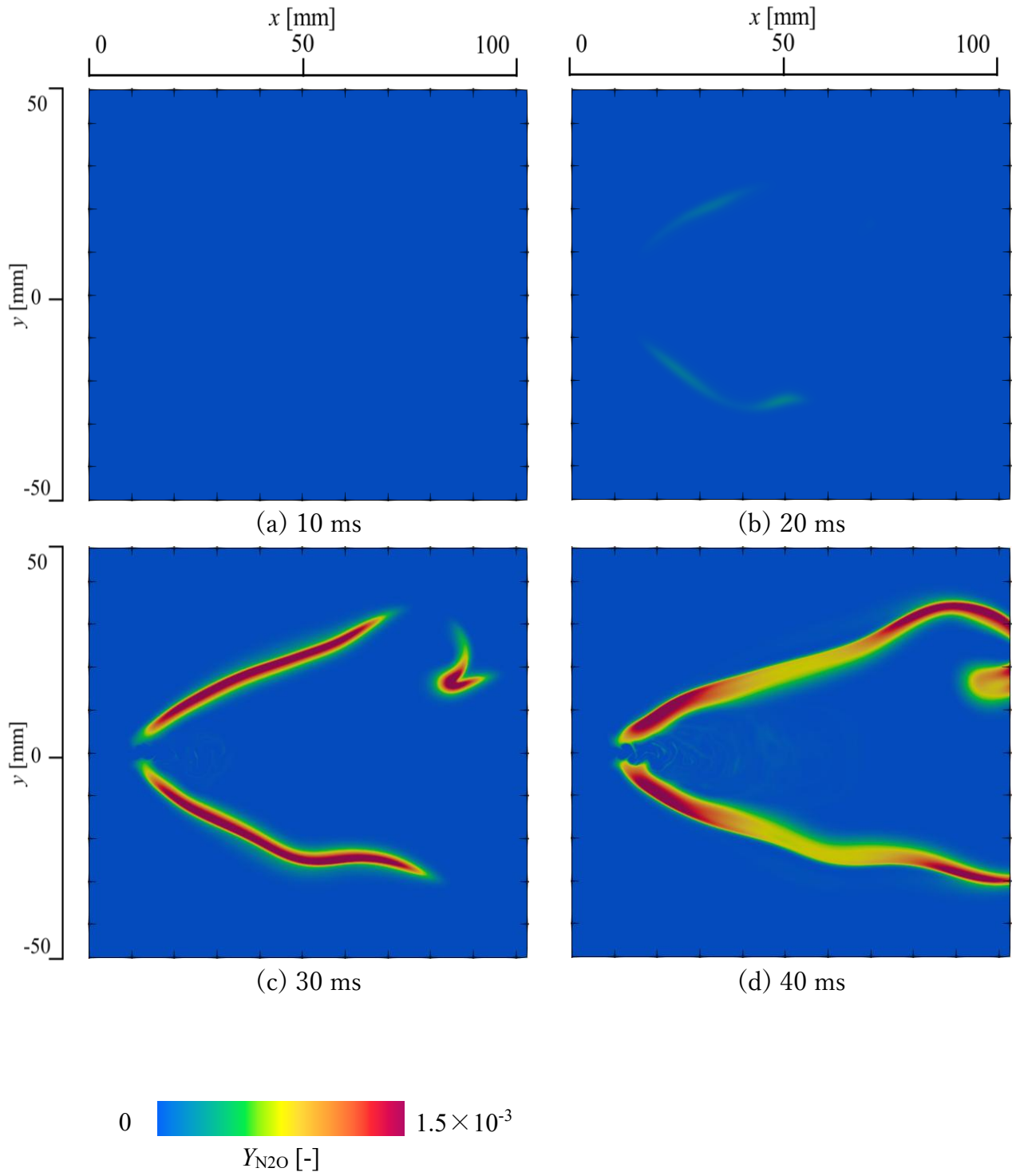


Fig.3.22 Time evolution of Y_{N_2O} distribution for MS diffusion model at oxygen mole fraction of $X_{O_2} = 0.03$. Snapshots are shown every 10 ms from 10 to 70 ms.

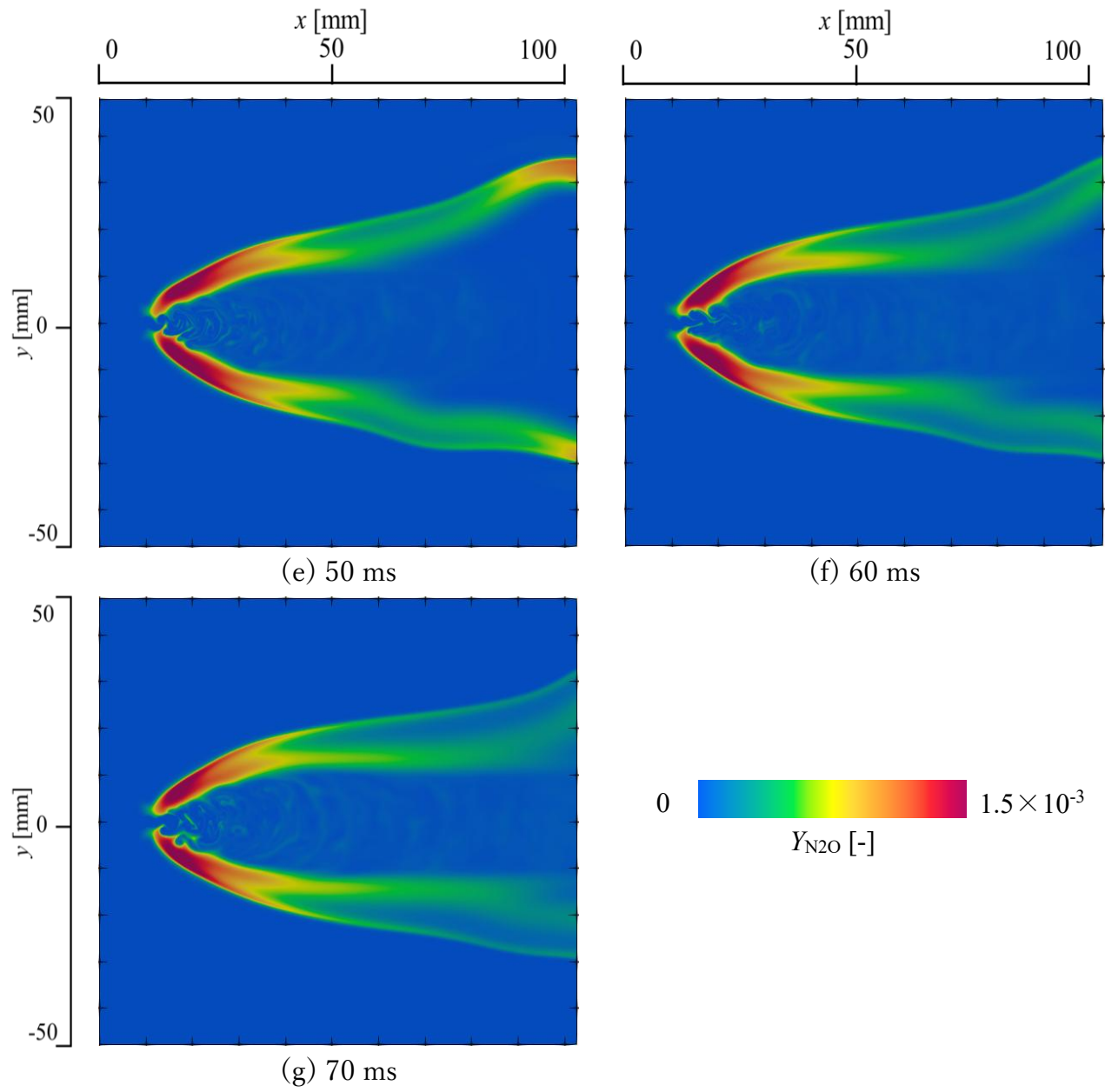


Fig.3.22 Continued.

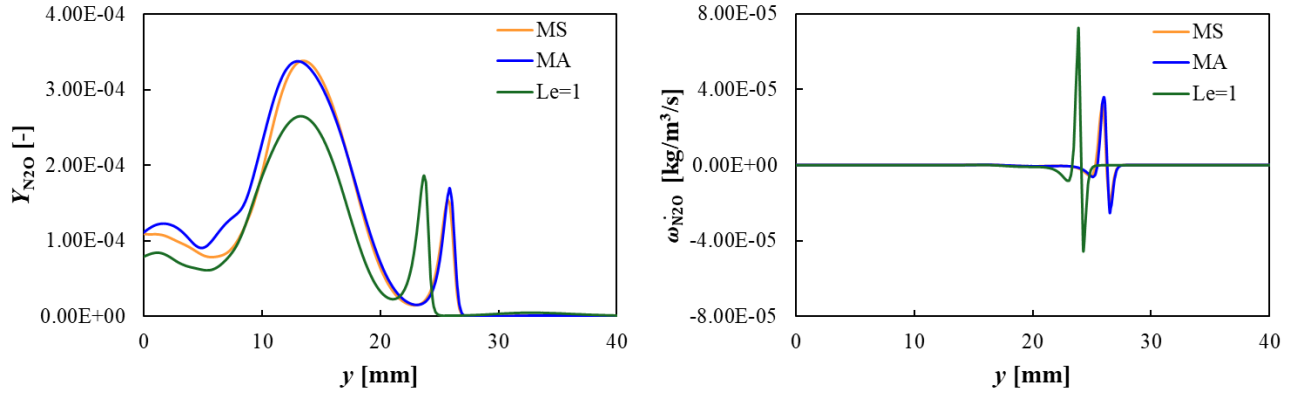


Fig.3.23 Comparison of instantaneous distributions of Y_{N_2O} (left) and $\dot{\omega}_{N_2O}$ (right) along the y-direction at $x = 99$ under $X_{O_2} = 0.06$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

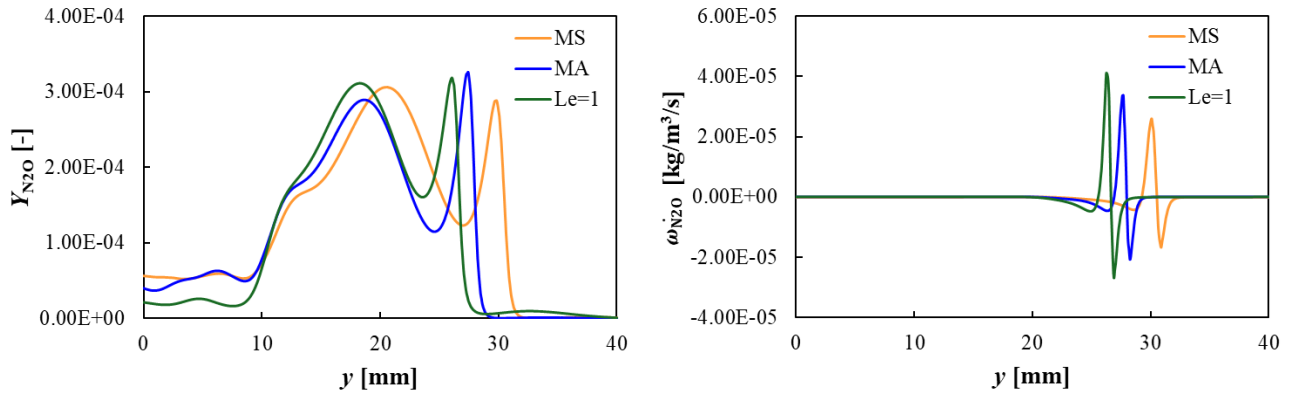


Fig.3.24 Comparison of instantaneous distributions of Y_{N_2O} (left) and $\dot{\omega}_{N_2O}$ (right) along the y-direction at $x = 99$ under $X_{O_2} = 0.03$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

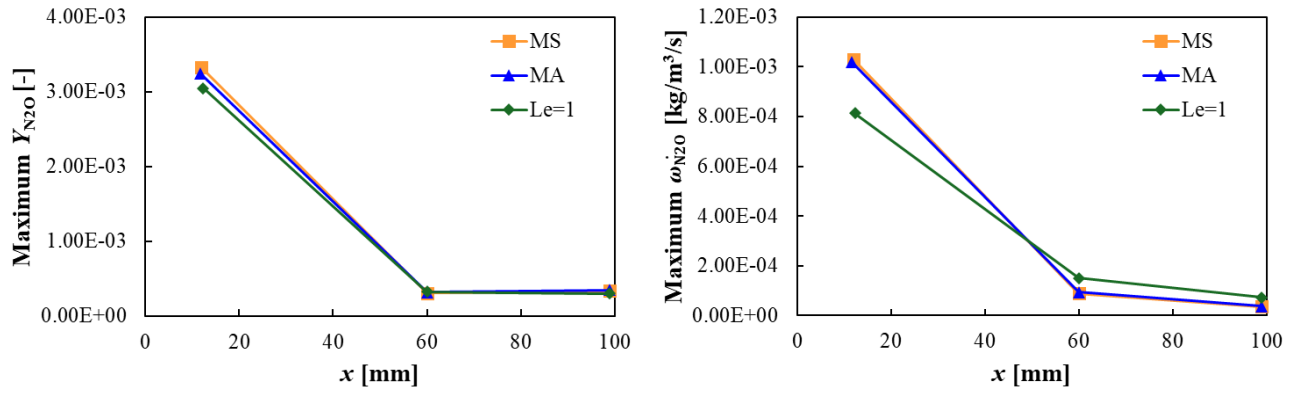


Fig.3.25 Comparison of the maximum Y_{N_2O} (left) and ω_{N_2O} (right) at $X_{O_2} = 0.06$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

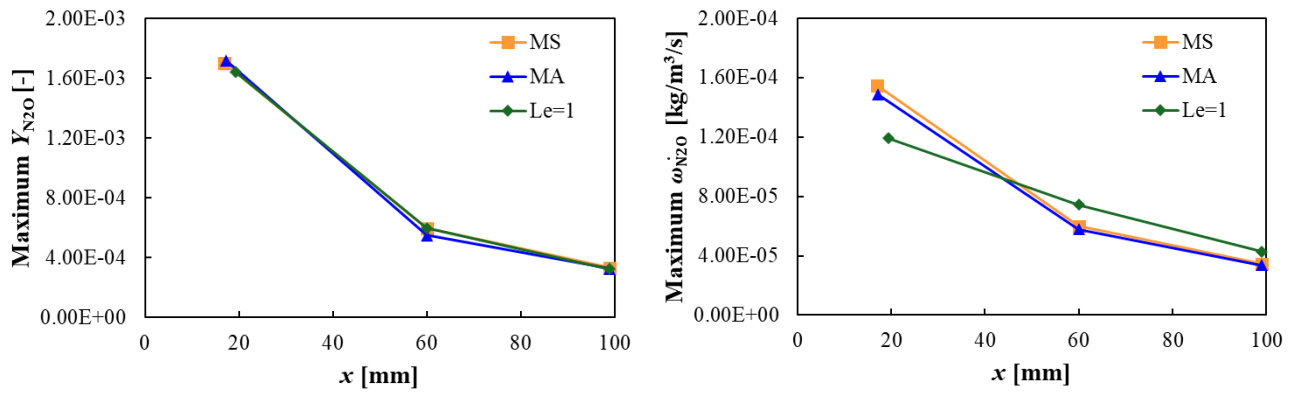


Fig.3.26 Comparison of the maximum Y_{N_2O} (left) and ω_{N_2O} (right) at $X_{O_2} = 0.03$ at 70 ms (MS, MA, Le=1).

第4章 結言

本研究では、 NH_3 高温空気噴流拡散火炎を対象として、酸素濃度 $X_{\text{O}_2} = 0.06$ および $X_{\text{O}_2} = 0.03$ の条件下において、高精度だが高計算負荷な Maxwell-Stefan 拡散モデル(MS)に対し、これをモデル化した Mixture-averaged 拡散モデル(MA)、および Lewis 数を 1 と仮定し更に簡略化した拡散モデル(Le=1)の 3 種類の拡散モデルを用いて 2 次元数値解析を実施し、拡散モデルが火炎の浮き上がり高さおよび NO_x 生成挙動に及ぼす影響について検討を行った。以下に、本研究で得た知見を示す。

1. 計算時間について、MS を 100%とした場合、MA では $X_{\text{O}_2} = 0.06$ において約 46%, $X_{\text{O}_2} = 0.03$ において約 40%, Le=1 では $X_{\text{O}_2} = 0.06$ において約 19%, $X_{\text{O}_2} = 0.03$ において約 15%であった。
2. 定常状態に達した火炎の温度分布は、いずれの酸素濃度においても、特に下流部においては、拡散モデルの違いによらず概ね一致した。一方で、着火過程および最高温度の時間変化には拡散モデルの影響が現れ、特に Le=1 仮定では着火遅れおよび最高温度の過小評価が確認された。
3. 浮き上がり高さは NH_2 分布に基づいて定義し、拡散モデルの影響を評価した。いずれの酸素濃度においても、MA は MS とほぼ同等の浮き上がり高さを示したが、Le=1 はこれを過大評価した。これは、Le=1 仮定では H や OH などの拡散性の高いラジカルの輸送が十分に表現されず、上流域における NH_3 分解および NH_2 生成が抑制されるためである。
4. NO の生成挙動について、いずれの酸素濃度においても、NO は主として火炎基部を含む上流域で生成され、 $\text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ 経路の寄与が最も大きかった。MS および MA では同様の NO 質量分率分布および反応経路の寄与割合が得られた。一方、Le=1 では H ラジカル拡散の過小評価により、上流域において、NO 生成量および生成位置に差が生じた。特に $X_{\text{O}_2} = 0.06$ では、NO 質量分率のピーク位置において H 濃度が上昇し、 $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$ の反応が進行することで、 $\text{NH}_2 \rightarrow \text{HNO}$ 経路の酸化反応寄与が低下し、反応経路の寄与割合にも差が現れた。
5. N_2O の生成挙動について、いずれの酸素濃度においても、 N_2O は主として火炎基部付近の上流域で生成され、下流域では移流によって分布が形成されることが示された。MS および MA では N_2O の質量分率および反応経路の寄与割合が概ね一致した。一方で、Le=1 で

は H の拡散性の過小評価により，上流域における $\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ 経路が抑制され，局所的な生成率が過小評価された．しかし， N_2O は比較的安定な中間生成物であるため， $Y_{\text{N}_2\text{O}}$ の最大値は拡散モデル間で大きな差を示さなかった．

6. 浮きあがり高さ， NO_x 生成のいずれについても，MA は MS の結果を良好に再現したが， $\text{Le}=1$ の再現精度は低かった．ゆえに NH_3 高温空気燃焼の数値解析において精度を保ちつつ，低負荷に物質拡散を考慮するためには，MA が適しており， $\text{Le}=1$ は不十分であった．

参考文献

[1]	International Energy Agency (IEA), "Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector", (2021). https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050
[2]	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). https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/02_suisoanmonia.html
[3]	環境省, "日本国温室効果ガスインベントリ報告書 2025 年版", pp.2-1 - 2-6 (2024). https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg-mrv/unfccc/2025unfccc_00002.html
[4]	国立研究開発法人 国立環境研究所, "日本の温室効果ガス排出量データ", (2025). https://www.nies.go.jp/gio/archive/ghgdata/index.html
[5]	経済産業省, 製造産業局, "「製造分野における熱プロセスの脱炭素化」プロジェクトに関する研究開発・社会実装計画", (2023). https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/gifund/pdf/gif_20_randd.pdf
[6]	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), "製造分野の熱プロセスの脱炭素化" (2024). https://green-innovation.nedo.go.jp/project/thermal-processes-in-manufacturing/#anchorContents
[7]	経済産業省, "製造分野における熱プロセスの脱炭素化", (2023). https://www.meti.go.jp/press/2022/03/20230328006/20230328006.html
[8]	Kobayashi, H., and Hayakawa, A., "Carbon-free Ammonia Combustion", J. Combust. Soc., Vol. 58, No. 183, pp. 41–48, (2016).
[9]	Valera-Medina, A., et al., "Ammonia for Power," Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 69, pp. 63–102, (2018)
[10]	Hayakawa, T., et al., "NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures", Mechanical Engineering Journal, Vol.2, No. 1 (2015).
[11]	Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somaratne, K. A., Okafor, E. C., "Science and technology of ammonia combustion", Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 37, pp. 109–133, (2019).
[12]	Y.B. Zeldovich, "The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions". J. Acta Physicochemical, No. 21, pp. 577, (1946).
[13]	Katsuki, M., and Hasegawa, T., "The Science and Technology of Combustion in Highly Preheated Air," Proc. Combust. Inst., Vol. 27, pp. 3135–3146, (1998).
[14]	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), "産業界の省エネルギー/環境負荷低減に大きく貢献する高性能工業炉" (2012). https://www.nedo.go.jp/media/practical-realization/201203jifma.html
[15]	Kikuchi, K., et al., "Fundamental study on ammonia low-NOx combustion using two-stage combustion by parallel air jets", Processes, Vol. 10, No. 1, (2022).
[16]	Shimokuri, D., et al., "Low NOx ammonia/methane combustion with highly preheated air in a furnace", J. Therm. Sci. Technol., Vol. 20, No. 1, (2025).
[17]	Guo, Z., et al., "Stability and NO formation of ammonia–methane non-premixed flames under O ₂ /CO ₂ environments", Fuel, (2026).
[18]	Okumura, Y., "Optimization design of ammonia burner for a carbon-free society", HPCI User Report, Project hp220009, (2023).
[19]	Higuchi, R., "Improving the accuracy of the Flamelet method in ammonia high-temperature air combustion", Master's thesis, Kyushu University, (2024).
[20]	Tamaoki, K. et al., Combust. Flame 259: 113-177 (2024).

[21]	Zhao, S., Lardjane, N., Fedioun, I., “Comparison of improved finite-difference WENO schemes for the implicit large eddy simulation of turbulent non-reacting and reacting high-speed shear flows”, <i>Computers & Fluids</i> , Vol. 95, pp. 74–87, (2014).
[22]	Morii, Y., Shima, E., “Optimization of one-parameter family of integration formulae for solving stiff chemical-kinetic ODEs”, <i>Journal of Computational Physics</i> , Vol. 392, (2019).
[23]	van der Vorst, H. A., “Bi-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems”, <i>SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing</i> , Vol. 13, No. 2, pp. 631–644, (1992).
[24]	Kee, R. J., et al., “A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties”, Sandia National Laboratories Report, SAND86-8264, (1986).
[25]	Kurose, R, About in-house code FK ³ http://www.tse.me.kyoto-u.ac.jp/study/link_e.php

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご協力いただいたすべての皆様に深く感謝申し上げます。

特に、九州大学大学院総合理工学研究院 環境理工学部門 渡邊裕章 教授には、研究計画の立案に関する多くの助言を賜るとともに、研究報告会において適切なご指摘をいただきました。また、同研究室の甲斐玲央 准教授には、シミュレーションコードおよび研究に必要な理論、論文作成について多くのご指導いただきました。

さらに、学術研究員 汐除明 氏には、シミュレーション結果に関する議論や解析手法について多くのご助言をいただきました。

また、本研究の成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP23016）の支援を受けて得られました。ここに記して謝意を表します。

皆様のご支援に心より感謝いたします。