

## レーザ蛍光法による濃度変動測定に基づく反応乱流の解明

Studies on reacting turbulence by using a laser-induced fluorescence technique for instantaneous concentration measurements

代表研究者 九州大学工学部助教授 小 森 悟  
Assoc. Prof., Fac. of Eng., Kyushu Univ.  
Satoru KOMORI

協同研究者 日本学術振興会特別研究員 神 崎 隆 男  
Junior Scientist, Japan Soc. for the Promotion of Sci.  
Takao KANZAKI

ケンブリッジ大学教授 ジュリアン・ハント  
Prof., Cambridge Univ.  
J. C. R. HUNT

九州大学工学部教授 村 上 泰 弘  
Prof., Fac. of Eng., Kyushu Univ.  
Yasuhiro MURAKAMI

When two species A and B are introduced through different parts of the bounding surface into a region of turbulent flow, molecules of A and B are brought together by the combined actions of the turbulent velocity field and molecular diffusion. A Lagrangian stochastic model is developed to simulate the relative motion of pairs of fluid elements and random motions of the molecules. The model is used to estimate the cross-correlation between fluctuating concentrations of A and B at a point in non-premixed homogeneous turbulence with a second-order chemical reaction. The correlation physically shows the effect of turbulent and molecular mixing on the mean chemical reaction rate and it was expressed as the segregation parameter  $\alpha$ . It is found that  $\alpha$  increases from near -1 to zero with the time (or distance) from the moment or location of release of two species in high Reynolds number flow. Further, the model is generalized to account for several effects on the segregation parameter  $\alpha$ . This leads to  $\alpha$  eventually decreasing, depending on relative time scales for turbulent mixing and for chemical reaction (*i.e.*, the Damköhler number). The model also indicates how a number of other parameters such as the turbulent scales, the Schmidt number, the ratio of initial concentrations of two reactants and the mean shear affect the segregation parameter  $\alpha$ . To confirm these results by experiments, the concentration statistics are measured in both non-reacting and reacting grid-generated turbulence by means of laser-induced fluorescence, Mie-scattering and electrode-conductivity techniques. The results show that the predictions well explain both the present measurements of the concentration statistics and the measurements of  $\alpha$  in previously published works.

### 研究目的

互いに反応性がある二つの物質を予混合のない (あらかじめ互いに混合されていない) 状態で別々に含む二つの流体が乱流運動により混合されながら反応する現象は, 反応性汚染物質が大気中

を乱流拡散する場合のような環境中の流れや燃焼・反応器のような工業装置内の流れの中に数多くみられ, その現象の解明が汚染物質の拡散予測や排出方法の検討および燃焼・反応装置の最適設計等と関連して重要な課題とされている。また,

最近では先端技術の一旦を担う超微粒子の製造を行う反応晶析器の流れの中などにも同様の現象がみられ、乱流混合反応機構の解明と制御を行うことが理想の均一粒子径をもつ微粒子を製造するうえなどで不可欠なものとされている。このような乱流中での化学反応は、二つの反応性物質を別々に含む二つの流体塊が乱流運動により複雑に変形しながら接する界面領域で分子拡散を通して進行する。従って、この界面領域がいかに激しく乱流混合により乱流の最小スケールであるコルモゴロフスケール（流体の運動エネルギーが熱エネルギーに粘性消散する程の小さなスケール）程度まで混合・変形され、界面領域に生成された反応生成物がいかに速く分子拡散により連続的に未反応物質で置き換えられるかが系全体の反応の進行速度に大きく影響することになる。また、分子間での反応速度の大きさも、この乱流混合と分子拡散の速度と絡み合いながら、反応の進行に重要な影響を与える。このように、乱流場での混合反応機構は、乱流混合と分子拡散の速度、さらに、分子間の反応速度に相互に影響される複雑なものであるだけに、上述のような実用的な問題を解決するには、その機構の本質を十分に理解しておく必要がある。

そこで本研究では、乱流場での混合反応機構、特に、実用上の問題に直接関係する反応乱流場での時間平均反応速度がどのような因子により決定されるのかを、理論と実験の両面から明らかにすることを研究目的とした。ただし、本研究では、化学反応としては、発熱を伴わない二つの反応物質 A と B の間の二次の化学反応



のみを考え、反応物質は流れ場に影響を与えることのないパッシブなスカラーとしてのふるまいをするものとした。また、分子運動は完全にランダムな運動とし、その運動による物質の拡散はフィックの法則に従い、反応分子間に特別な作用力は存在しないものとした。

#### 研究経過と成果

1. 確率過程モデルによる濃度統計量の評価法  
ラグランジュ記述法に基づいた確率過程モデル

は、乱流場での微小流体要素の運動をストキャスティックモデルを用いて表し、その流体要素の運動軌跡から流体要素の運動の確率密度関数 (*pdf*) を求め、濃度の統計量を決定しようとするものである。本研究では、反応乱流場でお互いに相互干渉をしながら運動する二つの流体要素のペアを考え、この要素の中に含まれる非常に小さい流体粒子（分子と同様にブラウン運動をする程小さいものを考える）の運動をラグランジュ 2 粒子モデルを用いて表した。そして、このペアをなす二つの流体粒子が乱流混合により乱流渦の最小スケール以内に接近したときに化学反応が起こると仮定して、乱流混合が反応に及ぼす効果を考察した。本研究で開発した確率過程モデルを以下に簡単に説明する。

$z$  方向にのみ座標系をもつ 1 次元の乱流場を考え、その中を乱流運動とブラウン運動に従って動く微小な流体粒子に着目すると、統計理論により、位置  $z$ 、時間  $t$  でのアンサンブル平均濃度は、アンサンブル平均を時間平均と同じようにオーバー・バーで表すと

$$\overline{C(z, t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_1(z'_1, 0; z, t) C_0^{(1)}(z'_1) dz'_1, \quad (2)$$

となり、濃度の二次モーメントであるアンサンブル平均した平方濃度は、もし、乱流場を運動する二つの粒子間距離が点  $(z, t)$  でゼロになるとするならば、

$$\begin{aligned} \overline{C^2(z, t)} &= \overline{C^{(1)}(z, t) C^{(2)}(z, t)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P_2(z'_1, z'_2, 0; z, z, t) \\ &\quad \times C_0^{(1)}(z'_1) C_0^{(2)}(z'_2) dz'_1 dz'_2, \end{aligned} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $P_1(z'_1, 0; z, t)$  は時間  $t=0$  に位置  $z'_1$  にいた粒子が時間  $t$  に位置  $z$  にいる確率密度関数 (*pdf*) を、 $P_2(z'_1, z'_2, 0; z, z, t)$  は時間  $t=0$  に位置  $z'_1, z'_2$  にいた二つの粒子が時間  $t$  に位置  $z$  にいる *pdf* である、また、 $C_0$  は時間  $t=0$  にいた粒子の  $z$  座標（初期濃度分布）で決まる初期濃度値である。統計的にみて定常な（時間あるいはアンサンブル平均値が時間的に変化しない）乱流に対しては、逆分散 (reversed dispersion) の概念が利用できるから、(2) (3) 式中の *pdf* は

$$P_1(z'_1, 0; z, t) = P_1(z'_1, t; z, 0) \quad (4)$$

$$P_2(z'_1, z'_2, 0; z, z, t) = P_2(z'_1, z'_2, t; z, z, 0) \quad (5)$$

で置き換えられる。初期の濃度分布が  $z > 0$  では A 成分のみが、 $z < 0$  では B 成分のみが存在する予混合のない混合層型のものであり、一つのペアをなす二つの流体粒子の一つが  $z > 0$  の A 成分からなる領域を、他の一つが  $z < 0$  の B 成分からなる領域を時間  $t=0$  にスタートするとすれば A, B の瞬間濃度の積のアンサンブル平均値は、(3) 式の定義を用いて

$$\overline{C_A C_B(z, t)} = \overline{C_A^{(1)}(z, t) C_B^{(2)}(z, t)} + \overline{C_A^{(2)}(z, t) C_B^{(1)}(z, t)} \quad (6)$$

で与えられ、(3) 式と同じく、二つの粒子の確率密度関数  $p_2$  から決まる。もし、 $P_1, P_2$  を正確に決定することができるならば、 $\overline{C}, \overline{C^2}, \overline{C_A C_B}$  を (3)-(6) 式で計算できる。しかし、 $P_1, P_2$  を解析的に、あるいは数値的に正確に計算することは出来ないため、本モデルでは、着目した一つのペアをなす二つの微小流体粒子の運動軌跡をランジュバン方程式で決定される乱流運動に起因する部分と乱数で与えられる分子運動（ブラウン運動）に起因するものとに分けて、計算機により、多数個のペアに対して計算し、 $P_1, P_2$  を決定することにより、(6) 式から濃度統計量を計算した。また、化学反応の効果は、粒子ペアが A と B の異なる成分からなるとき、そのペアをなす粒子が乱流渦の最小スケールであるコロモロフスケール以内に接近したときに化学則を適用することにより考慮された。このモデルの詳細は、Komori *et al.* (1991)<sup>9)</sup> と小森 (1990)<sup>8)</sup> に与えられている。

## 2. レーザ光技術を用いた濃度統計量の測定法

乱流場で混合する二成分流体の混合反応機構を解明するためには、反応二成分物質の瞬間濃度の同時測定が必要になる。しかし、二成分物質の瞬間濃度を同時に、しかも、十分な空間分解能で測定する技術は、反応二成分物質に対してはもとより、反応しない二成分物質の濃度に対してさえも、いままで開発された例はなかった。そこで、本研究では、乱流場で混合する二つの物質の瞬間濃度を同時測定する技術を反応を伴う場合と伴わない場合の両方の場合に対して、レーザ光技術を

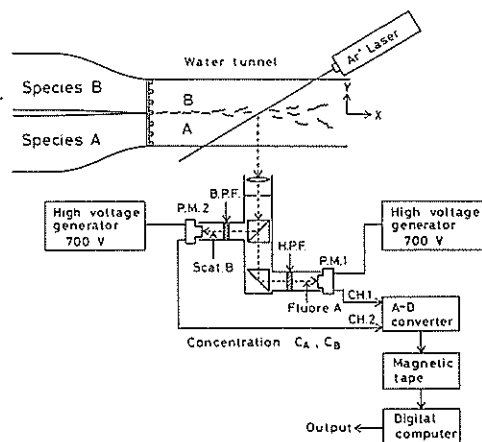


図1. 反応を伴わない二成分物質の瞬間濃度の同時測定システム。

用いることにより確立した。

反応を伴わない二成分物質の瞬間濃度の同時測定システムを図1に示す。この場合、特定の蛍光物質に  $\text{Ar}^+$  レーザ (波長 488, 514 nm) を照射すると分子中のある原子が基底状態から励起される時に発するレーザ蛍光と、散乱粒子に  $\text{Ar}^+$  レーザを照射するときに発する Mie 散乱光とを利用した。図に示すように上下二層の蛍光物質（ローダミン）を含む A 成分の流れと直径 0.1  $\mu\text{m}$  のラテックス散乱粒子を含む B 成分の流れを予混合のない状態で格子乱流水槽の中に作り、この中に両層を等流速で流すことにより乱流混合させた。測定点での蛍光と散乱光を、空間分解能を高めるためにクローズアップレンズで集光し、その光を 100  $\mu\text{m}$  のピンホールに通過させたのち、分光プリズムと光フィルターへと導き蛍光と散乱光に分離したうえで、二個のフォトマルを用いて測定した。この測定法の空間分解能は、50  $\mu\text{m}$  であり、格子乱流場の最小渦スケール 200  $\mu\text{m}$  よりもかなり小さく、測定精度は十分であった。この測定法の詳細は Komori *et al.* (1989)<sup>1)</sup> に示されている。

反応を伴う場合の瞬間濃度の同時測定システムを図2に示す。この場合には酢酸と水酸化アンモニウムの間の瞬間反応を利用し、酢酸水溶液を A 成分とし、水酸化アンモニウム水溶液を B 成分とした。図に示すように、等量の蛍光物質を混入さ

せた水酸化アンモニウム水溶液と酢酸水溶液をそれぞれ格子乱流水槽入口部の上下層から予混合のない状態の等流速で流し、格子乱流場で乱流混合させた。測定点に  $\text{Ar}^+$  レーザを照射し、また同じ測定点に  $10\ \mu\text{m}$  径の電気伝導度プローブを設置した。この測定点で蛍光強度を測定することにより酢酸の濃度を測定した。この場合、蛍光物質の発する蛍光強度が  $\text{pH} > 7$  では一定値を示し、 $\text{pH} < 7$  では  $\text{pH}$  の値に応じて減衰する性質を利用した。また、電気伝導度プローブにより、反応生成物である酢酸アンモニウムの瞬間濃度を測定した。もう一つの反応物質である水酸化アンモニウ

ムの瞬間濃度を直接測定することは不可能なので、物質の保存則を適用することにより、酢酸と酢酸アンモニウムの濃度から、水酸化アンモニウムの濃度を瞬時に決定する方法を使用した。この測定法の空間分解能も蛍光法の場合が  $19\ \mu\text{m}$ 、電気伝導度法の場合が  $43\ \mu\text{m}$  と乱流の最小スケールよりもかなり小さく、十分な測定精度が確認された。この測定法の詳細は Komori *et al.* (1991)<sup>11)</sup> に示されている。

### 3. 化学反応速度に及ぼす乱流混合の効果

$\bar{C}_A$ ,  $\bar{C}_B$  を時間平均濃度,  $c_A$ ,  $c_B$  をその平均からの偏差である濃度変動とすると、二次反応を伴う場合の時間平均反応速度  $\bar{R}$  は

$$\begin{aligned} \bar{R} &= k(\bar{C}_A + c_A)(\bar{C}_B + c_B) \\ &= k(\bar{C}_A \bar{C}_B + c_A c_B) \end{aligned} \quad (7)$$

で与えられる。もし、A, B二つの物質が前もって完全一様に混合されており、その完全混合した状態にある流体が測定点を通過するとすれば、瞬間濃度と時間平均濃度は等しく、 $\bar{C}_A = C_A$ ,  $\bar{C}_B = C_B$  となるので、当然、濃度変動  $c_A$ ,  $c_B$  はゼロになり、(7) 式の右辺第 2 項の時間平均した変動濃度積  $\overline{c_A c_B}$  は消滅する。これに対し、もし、前もって全く混合されていない(予混合のない)二つの物質 A, B を別々に含む流体を乱流状態で流すとすると短時間で乱流の最小スケールよりも小さなスケールまで完全混合させることは、強力な混合機

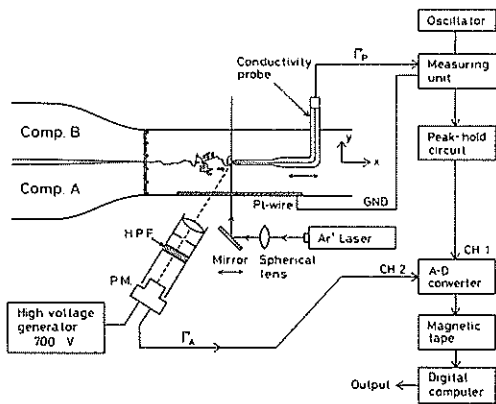


図 2. 反応を伴う二成分物質の瞬間濃度の同時測定システム。

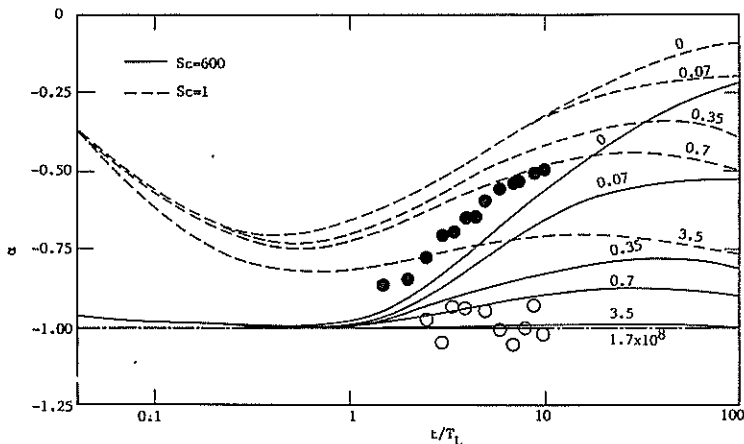


図 3. モデルによる分離因子  $\alpha$  の分布のダムケラー数に対する変化の計算結果および本研究で測定した実測値との比較。

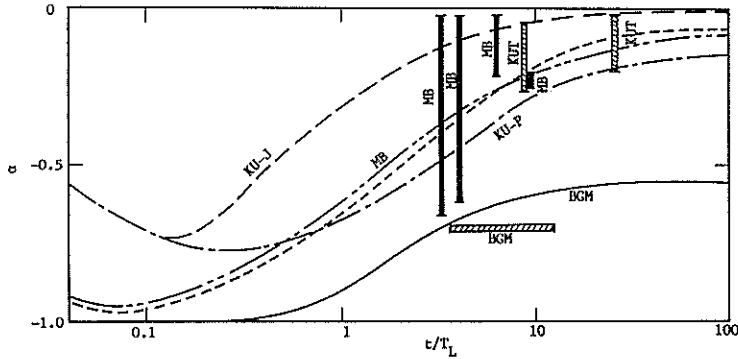


図4. 分離因子 $\alpha$ の従来の実測値とモデルによる計算値との比較.

でも使用しない限り不可能なので、通常の乱流場では不均一な混合むらが生じる。完全混合状態においては変動濃度積 $\overline{c_{ACB}}$ がゼロになることを考えれば、この乱流混合による不均一な混合むらが時間平均反応速度に及ぼす効果は、(7)式の $\overline{c_{ACB}}$ に集約されることがわかる。しかし、従来の研究では、この変動濃度積 $\overline{c_{ACB}}$ を支配する因子が何になるかについては、全く明らかにされていなかった。そこで、この変動濃度積 $\overline{c_{ACB}}$ を平均濃度 $\overline{C_A}$ 、 $\overline{C_B}$ で無次元化した分離因子 $\alpha = \overline{c_{ACB}} / \overline{C_A} \overline{C_B}$ を上記の確率過程モデルと濃度測定実験から評価した。その結果、変動濃度積を支配する因子は、化学反応に要する時間と乱流拡散に要する時間の比で与えられるダムケラー数、混合時間、剪断力、初期濃度比、シュミット数であることが明らかになった。その中でもダムケラー数の効果が大きく、分離因子 $\alpha$ の分布は、図3に示すようにダムケラー数(図中の数字がその値を示す)に依存して大きく変化する。混合時間 $t/T_L$ の小さな初期混合領域ではシュミット数 $Sc$ の効果が現れ、気相反応系と液相反応系とは、分子混合の効果が反応速度に大きな影響を及ぼすことがわかる。また、分離因子 $\alpha$ は、 $-1 < \alpha < 0$ の範囲にあり、乱流の混合むらが、いずれの場合も反応の進行を抑制する方向に働くことがわかる。これらの計算値は、世界で初めて上記のレーザ技術を用いて測定した分離因子 $\alpha$ の実測値(図中に反応を伴わないダムケラー数がゼロの場合の実測値を●で、瞬間反応の場合を○で示す)と良好な一致を示してお

り、モデルの妥当性が確認できる。

この分離因子に対しては、二成分の瞬間濃度の同時測定法を使用しない間接的な測定がMudford & Bilger (1984), 小森・植田・筑紫(1985), Bennani, Gence & Mathieu (1985)らにより行われているが、図4に測定者のイニシャルとデータバンドで示すように実測値は、非常にばらついており、これらのデータの相関性はこれまで明らかにされていなかった。しかし、図4のように確率過程モデルによる計算結果との比較を試みると、実験条件に適合した流動反応条件を考慮した計算結果はデータバンドのほぼ中心をとおり、相関性のないと思われた測定結果が、ダムケラー数、混合時間等を用いて説明されることがわかる。また、ここには示さないが、Komori & Ueda (1984)が風洞内で行った一酸化窒素とオゾンの混合反応実験で測定した変動濃度積の正值( $\alpha > 0$ )も、二成分の反応物質以外に予混合の無い非反応物質が加わる場合に起こりうるが本モデルによる計算結果から明らかにされた。

以上に示した分離因子以外にも、時間平均濃度、濃度変動強度、濃度変動の相関係数等の濃度統計量の実測値の傾向も確率過程モデルにより良好に説明がなされ、本研究により開発された理論的モデルで一般的な反応乱流の問題を考察することが可能であることが明らかになった。これらの成果は、反応物質の大気汚染モデル、化学反応モデル、拡散燃焼モデル等の物質生成消滅項のモデル化に大いに役立つものと考えられる。今後の研

究としては、反応乱流場の濃度統計量のみならず、反応物質の乱流輸送の面で重要となる濃度と速度の相関量の測定とそのモデル化を行うことが重要であり、将来、この方面の研究を行う予定である。

#### 謝 辞

本研究は1987年度から1989年度の3ケ年に渡り、日産科学振興財団の助成金を受けて行われ、流体力学、化学工学の分野で国際的に最も評価の高い *J. Fluid Mech.*, *AICHE J.* などの国際誌を含めて下記の11件の誌上発表を助成期間中および助成後に行なえたことは著者らの最大の喜びである。ここに日産科学振興財団および著者らの研究企画を採択いただいた選考委員の先生方、さらに助成期間中にお世話をいただいた財団の方々に深く感謝致します。

#### 発表論文

- 1) 小森 悟, 神崎隆男, 村上泰弘, 植田洋匡 “レーザ蛍光・散乱法による乱流場での二成分瞬間濃度の同時測定技術の開発”, *流れの計測*, 6, 24-30 (1988).
- 2) 小森 悟, “反応に及ぼす乱流混合の効果”, 重合反応装置の技術解析, 高分子学会, 第4章第3節, pp. 123-132 (1988).
- 3) Komori, S. and Y. Murakami, “Turbulent mixing in baffled stirred tanks with vertical-blade impellers,” *AIChE J.*, 34, 932-937 (1988).
- 4) Komori, S., T. Kanzaki, Y. Murakami and H. Ueda, “Simultaneous measurements of instantaneous concentrations of two species being

mixed in a turbulent flow by using a combined laser-induced fluorescence and laser-scattering technique,” *Phys. Fluids A*, 1, 349-352 (1989).

- 5) Komori, S., Y. Murakami and H. Ueda, “Detection of coherent structures associated with bursting events in an open-channel flow by a two-point measuring technique using two laser-Doppler velocimeters,” *Phys. Fluids A*, 1, 339-348 (1989).
- 6) Komori, S., Y. Murakami and H. Ueda, “Relationship between surface-renewal and bursting motions in an open-channel flow,” *J. Fluid Mech.*, 203, 103-123 (1989).
- 7) 小森 悟, 神崎隆男, 村上泰弘, “レーザ蛍光・散乱法を用いた二成分物質の乱流混合・反応の可視化とその濃度測定”, 「ながれ」別冊, 8, 202-205 (1989).
- 8) 小森 悟, “化学反応と乱流”, 流体力学の世界, 第6章, pp. 140-168, 朝倉書店 (1990).
- 9) Komori, S., J. C. R. Hunt, T. Kanzaki and Y. Murakami, “The effects of turbulent mixing on the correlation between two species and on concentration fluctuations in non-premixed reacting flows,” *J. Fluid Mech.*, in press (1991).
- 10) Komori, S., T. Kanzaki and Y. Murakami, “Concentration statistics in shear-free grid-generated turbulence with a second-order rapid reaction,” *Advances in Turbulence 3*, Springer-Verlag (1991), in press.
- 11) Komori, S., T. Kanzaki and Y. Murakami, “Simultaneous measurements of instantaneous concentrations of two reacting species in a turbulent flow with a rapid reaction,” *Phys. Fluids A*, 3, in press (1991).