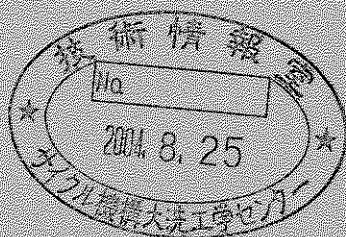


多相・多成分系化学反応平衡計算プログラム  
GENESYS  
取扱い説明書  
(マニュアル)

2004年6月



核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課  
電話：029-282-1122（代表）  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：[jserv@jnc.go.jp](mailto:jserv@jnc.go.jp)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

JNC TN9520 2004-002  
2004年6月

多相・多成分系 化学反応平衡計算プログラム GENESYS  
取扱い説明書

大木 裕<sup>1</sup>、岡野 靖<sup>2</sup>、山口 彰<sup>2</sup>

要旨

多相・多成分系化学反応計算プログラム GENESYS(chemical equilibrium calculation program for GENEric multi phase & component SYStem)に関する、取扱い説明書を作成した。内容は、以下の通りである。

(1)GENESYS プログラムの操作マニュアル

- (1-1)ディレクトリ・ファイル構成
- (1-2)計算実行方法
- (1-3)入出力ファイルとその構成
- (1-4)実行例

(2)化学種物性値

- (2-1)物性値登録書式
- (2-2)化学種の追加及び修正方法
- (2-3)物性値の出典

---

<sup>1</sup>株式会社エヌデーター

<sup>2</sup>核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター

JNC TN9520 2004-002  
June, 2004

Chemical equilibrium calculation program for generic multi phase & component system  
**"GENESYS"**  
Instruction

Hiroshi Ohki<sup>1</sup>  
Yasushi Okano<sup>2</sup>  
Akira Yamaguchi<sup>2</sup>

**Abstract**

Chemical equilibrium calculation program for generic multi phase & component system "GENESYS" has been developed. This report describes instructions of GENESYS program as an operation manual, which details

- (1) Operation instruction
  - (1-1) File and directory systems of program source
  - (1-2) Program operation
  - (1-3) Input and Output data sets
  - (1-4) Examples of program operation
- (2) Thermo-chemical property of chemical species
  - (2-1) Data format
  - (2-3) Species addition and Data modification
  - (2-2) References

---

<sup>1</sup> NDD Inc.

<sup>2</sup> O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

## 目 次

1.はじめに.....	1
2.GENESYS プログラム操作マニュアル.....	2
2.1 ディレクトリ・ファイル構成.....	2
2.2 計算実行方法.....	3
2.2.1 コンパイル.....	3
2.2.2 計算実行方法.....	3
2.3 入出力ファイルとその構成.....	4
2.3.1 解析条件インプットデータファイル”cblinput.data”.....	4
2.3.2 化学種物性値データファイル”cblmate.data”.....	6
2.3.3 Na-O-H 系用の表形式平衡計算結果出力ファイル” cblmatrix.out” .....	6
2.3.4 平衡計算結果全出力ファイル” cblresult.out” .....	6
2.3.5 化学種物性値検査データファイル”cblcheck.list”.....	6
2.4 実行例.....	7
2.4.1 TP 系計算(Na-O-N 系).....	7
2.4.2 TP 系計算(Fe-Na-O-H 系).....	8
2.4.3 HP 系計算(Na-O-N 系).....	9
3.物性値データ関連 .....	16
3.1 化学種物性値の登録書式 .....	16
3.2 化学種物性値の追加・修正方法 (GMEMATE 実行方法) .....	17
3.3 化学種物性値の出典.....	20
4.おわりに.....	25
参考文献.....	27
付 1 多元・非線形平衡状態方程式の行列解法による収束計算.....	28
付 2 断熱火炎温度（理論断熱温度）の計算 .....	29
付 3 プログラム構造 .....	30
付 3.1 メインルーチンのプログラム構造と処理概要 .....	30
付 3.2 GMETN サブルーチンの処理概要.....	31

## 表・図目次

### 【2章】

図 2.1 解析条件インプットデータファイル”cblinput.data”の構成と内容	10
図 2.2 化学種物性値データファイル”cblmate.data”の構成と内容	11
図 2.3 Na-O-H 系用の表形式平衡計算結果出力ファイル”cblmatrix.out”の構成と内容	12
図 2.4 平衡計算結果出力ファイル”cblresult.out”の構成	13
図 2.5 実行例(1) TP 系計算(Na-O-N 系)	14
図 2.6 実行例(3) HP 系計算(Na-O-H 系)の断熱火炎温度	15

### 【3章】

表 3.1 金属 Na および Na 化合物の融点（単位：K）	21
表 3.2 GENESYS 使用可能化学種一覧	22

### 【付録 3 章】

付録図 3.1 GENESYS のプログラム構造図	32
---------------------------	----

## 1. はじめに

ナトリウム火災安全解析には、火炎温度、生成熱、生成物などの基礎的な燃焼諸標を求めることが必要になる。そのため、ナトリウム・酸素・水素・二相系化学反応計算プログラム "BISHOP"<sup>[1]</sup> を発展させた、多成分・多相化学反応計算プログラム "GENESYS"<sup>[2][3][4][5][6]</sup>が開発された。

本資料は、GENESYS プログラムの操作マニュアル、入出力ファイルとその構成、実行例、化学種物性値の登録書式、追加・修正方法について記した。また、プログラム構造図とパラメータ制御の部分のソースコード解説などを付録として付けた。

## 2. GENESYS プログラム操作マニュアル

GENESYS の基本的な使い方について説明する。

### 2.1 ディレクトリ・ファイル構成

GENESYS プログラムをコンパイル、実行するのに必要なファイルは、以下の 4 点である。

gme.f	: GENESYS プログラムソースファイル
comgme.inc	: インクルードヘッダファイル
cblmate.data	: 化学種物性値データファイル
cblinput.data	: 解析条件インプットデータファイル

以下のファイルは物性値の登録・変更・削除に関連するユーティリティツールのソースファイルである。これらの操作方法については 3.2 節で説明する。

gmemate.f	: 物性テーブル作成ユーティリティツールのソースファイル
-----------	------------------------------

## 2.2 計算実行方法

### 2.2.1 コンパイル

GENESYS のコンパイルに必要なファイルは、"gme.f"と"comgme.inc"の 2 点である。GENESYS は Fortran77 で記述されており、以下の Fortran コンパイラでコンパイル/実行ファイル生成が可能であることが確認されている。

メーカー	名称
DEC	Visual Fortran Ver5.0 for Windows (開発時コンパイラ)
Compaq	Visual Fortran Ver6.6 for Windows
Intel	Intel Visual Fortran Ver.8.0 for Windows
Intel	Intel Fortran Ver.6 /7 for Linux
Portland	PGI Fortran Ver3 /4 for Linux

OS とコンピュータアーキテクチャに対する規定は、特になし。

### 2.2.2 計算実行方法

GENESYS の実行に必要なファイルは、以下の 3 ファイルである。

- gme.exe : "gme.f"と"comgme.inc"から生成した実行モジュール  
cblmate.data : 化学種物性値データファイル  
cblinput.data : 解析条件インプットデータファイル

実行方法は、3 点のファイルが同一ディレクトリにある状態で、実行モジュールを実行させるだけである。実行モジュールの名称が gme.exe ならば、

%gme [ENTER]  
となる。

## 2.3 入出力ファイルとその構成

GENESYS の入出力ファイルは以下の 5 点である。本節では、これら入出力ファイルの構成と内容を解説する。

### 入力ファイル 2 点

- |               |                    |
|---------------|--------------------|
| cblinput.data | : 解析条件インプットデータファイル |
| cblmate.data  | : 化学種物性値データファイル    |

### 出力ファイル 3 点

- |               |                             |
|---------------|-----------------------------|
| cblmatrix.out | : Na-O-H 系用の表形式平衡計算結果出力ファイル |
| cblresult.out | : 平衡計算結果全出力ファイル             |
| cblcheck.list | : 化学種物性値検査データファイル           |

#### 2.3.1 解析条件インプットデータファイル "cblinput.data"

系の温度や圧力、原系組成などの入力条件を記載するファイルである。図 2.1 にデータ構成とデータ内容を示す。

注意が必要なのは、温度 VALUE と原系組成量 XSSTM である。計算モードによって、指定方法が異なる。

GENESYS には、評価解析を効率的に自動的に行えるようにするために、温度もしくは原系化学種組成を初期値としてパラメータ変化を付けるコードが登録されている。

TP 系（入力フラグ IK=1）の場合、初期組成 XSSTM を固定し、「温度(VALUE)をパラメータ変化させる計算」が行われる。そのため、入力ファイルでは、VALUEA, VALUEB,DVALUE に、各々温度パラメータの最小値と最大値、及びステップ間隔を設定する。

TP 系以外（入力フラグ IK≠1）の場合は、「最大 4 種類の初期組成の合計が 1mol となる条件の元で、各組成値をパラメータ変化させる計算」が行われる。そのため、設定できる原系化学種は 4 種まで、そして各々の XSSTM には 1.0mol を設定する。また、VALUEA, VALUEB,DVALUE には同じ値を設定する。これらは、断熱火炎温度計算の初期値になる。

上記以外のパラメータ解析を行う場合は、ソースコードを編集する必要がある。現バージョンのソースコードにおける、パラメータ制御コードの該当部分を次ページに抜粋する。

メインルーチンより

```

!--IK≠1 (TP 系計算時以外) の場合のみ、組成パラメータ分割数定数 NPAR に 50 が設定される
IF(IK.EQ.1) THEN
  NPAR=0
ELSE
  NPAR=50
ENDIF

!-- IK≠1 (TP 系計算時以外) の場合、入力組成の値で仮組成変数が設定される
IF(NPAR.NE.0) THEN
  XSSTM1=XSSTM(1)
  XSSTM2=XSSTM(2)
  XSSTM3=XSSTM(3)
  XSSTM4=XSSTM(4)
ENDIF

!--IK≠1 (TP 系計算時以外) の場合、入力組成の値を初期として、パラメータ変化が成される。1組成当たりの分割数が
!--NPRAR である。
DO 100 KPAR1=0,NPAR
  DO 200 KPAR2=0,NPAR-KPAR1
    PAR(1)=FLOAT(KPAR1)/FLOAT(MAX(1,NPAR))
    PAR(2)=FLOAT(KPAR2)/FLOAT(MAX(1,NPAR))
    IF(NPAR.NE.0) THEN
      XSSTM(1)=XSSTM1 * PAR(1)
      XSSTM(2)=XSSTM2 * PAR(2)
      XSSTM(3)=XSSTM3 * (1.0-PAR(1)-PAR(2))
      XSSTM(4)=XSSTM4 * (1.0-PAR(1)-PAR(2))
      XSSTM(1)=AMAX1(0.00000,XSSTM(1))
      XSSTM(2)=AMAX1(0.00000,XSSTM(2))
      XSSTM(3)=AMAX1(0.00000,XSSTM(3))
      XSSTM(4)=AMAX1(0.00001,XSSTM(4))
    ENDIF

!--温度 VALUEA を初期値、温度 VALUEB を終値とし、DVALUE の変化幅で温度変化が
!--成される。入力で VALUEA=VALUEB とすると、変化をつけない一通りの計算になる
    NVALUE=INT((VALUEB-VALUEA)/DVALUE)
    DO 300 KVALUE=0,NVALUE
      VALUE=VALUEA+DVALUE*FLOAT(KVALUE)

```

ここで、IK は計算モードを指定するフラグ、XSSTM(1:4)は cblinput.data で設定する原系組成条件[mol]。ソースコードより、IK≠1 の場合、XSSTM という中間変数を介して変換が行われる。

### 2.3.2 化学種物性値データファイル "cblmate.data"

登録化学種（84種）の物性データが収められているファイルである。

図2.2にデータ構成とデータ内容を示す。図中のa<sub>1</sub>～a<sub>7</sub>は、3.1節にて詳述する物性値近似多項式の係数である。

### 2.3.3 Na-O-H系用の表形式平衡計算結果出力ファイル "cblmatrix.out"

Na-O-H反応条件時に特化した出力ファイルである。Na,O,H（及び不活性ガスN,Ar）元素を含有する37種類の化学種を、表形式にて出力する。cblmatrix.outは、原系組成にFe,Cl,C元素を含む化学種が存在する場合でも、出力される。

図2.3にデータ構成とデータ内容を示す。

### 2.3.4 平衡計算結果全出力ファイル "cblresult.out"

入力の打ち返しと全平衡計算結果が出力されているファイルである。原系組成にFe,Cl,C元素を含有する化学種が存在する場合は、cblresult.outを参照する。

図2.4にデータ構成とデータ内容を示す。

### 2.3.5 化学種物性値検査データファイル "cblcheck.list"

cblmate.dateに登録されている、全化学種の比熱(Cp)、エンタルピー(H)、標準温度を基準としたエンタルピー(H(T)-H(298.15))、エントロピー(S)の温度依存性データを表形式で出力する。cblmate.dataの登録データを作図するのに用いる。このcblcheck.listは、cblinput.dataにおけるITESフラグ（図2.1参照）を1とした場合、出力される。

## 2.4 実行例

実行例を 3 通り紹介する。

### 2.4.1 TP 系計算 (Na-O-N 系)

Na,O,N の 3 元素からなる化学種の、TP 系における実行例を以下に示す。

インプットファイル"cblinput.data"

L (行数)

```
1 * *SAMPLE - TP(Na-O-N SYSTEM)
2      1    0.1013E6    500.00    1500.00    50.00
3      0    0.500E-5
4      3
5 NA-G      10.000
6 O2-G      8.000
7 N2-G     20.000
8
9 NA2-G
10 NA2-L
```

内容

2 行目 : 圧力条件は  $1.013 \times 10^5$ [Pa]。温度条件は 500K から 1500K まで 50K ごとの依存性を計算する。

3 行目 : ITES=0 より "cblcheck.list" は出力されない。収束判定定数を  $5.0 \times 10^{-6}$  とする。

4~7 行目 : Na(g),O<sub>2</sub>(g),N<sub>2</sub>(g) の 3 種を原系組成として指定し、その初期量は各々 10, 8, 20mol とする。

8~10 行目 : Na<sub>2</sub>(g),Na<sub>2</sub>(l) の 2 種が、計算対象から除外される。

本ケースの計算時間は、約 0.03 秒(実行機 : Pentium4 / 2.53GHz)である。

cblmatrix.out 及び cbresult.out より平衡組成を得る。cblmatrix.out の方が、表形式で出力されているため、作図に適している。cblmatrix.out より、主要な平衡組成の化学種の温度依存性を図 2.5 に示す。

## 2.4.2 TP 系計算 (Fe-Na-O-H 系)

Fe,Na,O,H の 4 元素における、TP 系の実行例を以下に示す。

### インプットファイル”cblinput.data”

L (行番号)

```

1 **SAMPLE - TP(Fe-Na-O-H SYSTEM)
2           1   0.1013E6    873.15     873.15     873.15
3           0   0.500E-5
4           5
5   FE-A      1.000000
6   NA-G      1.000000
7   O-A       1.000000
8   H-A       1.000000
9   AR-A      0.000100
10          0

```

### 内容

- 2 行目 : 圧力条件は  $1.013 \times 10^5$ [Pa]。温度条件は 873.15K(=600°C)の一通り。
- 3 行目 : ITES=0 より ”cblcheck.list” は出力されない。収束判定定数を  $5.0 \times 10^{-6}$  とする。
- 4~9 行目 : 原系組成は Fe,Na,O,H,Ar の 5 種類である。このように、化学種ではなく元素による入力指定も可能である。極微量の Ar を指定しているのは、不活性ガスが 0 であると、計算が不安定になりやすいためである。
- 10 行目 : 計算対象除外化学種は、特に指定されない。

本ケースの計算時間は、約 0.02 秒(実行機 : Pentium4 / 2.53GHz)である。

平衡組成は、cblresult.out に出力される。cblresult.out より、ある程度の生成量があつた化学種のデータを以下に抜粋する。

-SYMB(J)-	M [kg]	N [mol]	[–]	P [Pa]	H [kJ/mol]	S [kJ/mol.K]	(G_INP)	(G_CAL)
H2-G	0.2267E-03	0.1125E+00	0.059355661	0.1012E+06	0.1688E+02	0.1620E+00	-0.1716E+02	-0.1716E+02
NA-L	0.1067E-03	0.4640E-02	0.002449376	0.0000E+00	0.1975E+02	0.9035E-01	-0.1410E+02	-0.1410E+02
NAOH-L	0.3097E-01	0.7744E+00	0.408737868	0.0000E+00	-0.3671E+03	0.1687E+00	-0.7170E+02	-0.7170E+02
FE-S	0.4967E-01	0.8893E+00	0.469405591	0.0000E+00	0.1857E+02	0.6052E-01	-0.5415E+01	-0.5415E+01
NAFE02-S	0.5954E-03	0.5372E-02	0.002835677	0.0000E+00	-0.6364E+03	0.2003E+00	-0.1175E+03	-0.1175E+03
NA2FE02-S	0.1325E-01	0.9901E-01	0.052262254	0.0000E+00	-0.6906E+03	0.2796E+00	-0.1316E+03	-0.1316E+03
NA3FE03-S	0.6989E-03	0.4044E-02	0.002134567	0.0000E+00	-0.1045E+04	0.3716E+00	-0.1948E+03	-0.1948E+03

H<sub>2</sub>(g),Na(l),NaOH(l),Fe(s)らの他、Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>(s),Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>(s),Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>(s)などの鉄化合物が生成されていることが示されている。

### 2.4.3 HP 系計算 (Na-O-N 系)

Na,O,N の 3 元素からなる化学種の、HP 系における実行例を以下に示す。

#### インプットファイル"cblinput.data"

L (行数)

```
1 **SAMPLE - HP(Na-O-N SYSTEM)
2      4   0.1013E6    773.15    773.15    773.15
3      0   0.500E-5
4      3
5  NA-G      1.0000
6  O2-G      1.0000
7  N2-G      1.0000
8      0
```

#### 内容

- 2 行目 : HP 系計算を示す IK=4 を指定する。圧力条件は  $1.013 \times 10^5$ [Pa] とし、773.15K を断熱火炎温度計算の初期値とする。
- 3 行目 : ITES=0 より "cblcheck.list" は出力されない。収束判定定数は  $5.0 \times 10^{-6}$  とする。
- 4~7 行目 : Na(g),O<sub>2</sub>(g),N<sub>2</sub>(g) の 3 種を原系組成として指定し、その最大量は 1mol である。プログラム中では、cblinput.data で指定した値を最大値とした組成条件のパラメータループが行われる。3 化学種の合計が 1mol となるように各組成比を変化させる制御が行われる。
- 8 行目 : 計算対象除外化学種は、特に指定されない。

本ケースの計算時間は、約 165 秒(実行機 : Pentium4 / 2.53GHz)である。

cblmatrix.out 及び cbresult.out より平衡組成を得る。cblmatrix.out の方が、表形式で出力されているため、作図に適している。図 2.6 に断熱火炎温度の計算結果を三元図にて示す。図 2.6 の三元図は、cblmatrix.out の 2~4 列目に示されている原系組成値をパラメータとし、4 列目の断熱火炎温度を等值線で示したものである。断熱火炎温度の単位は[K]であり、●において最高温度 2037[K]となることを示している。

## データ構成

	01	12	13	24	25	36	37	48	49	60
(A72)	TITLE1									
(A72)	TITLE2									
(I12,4E12)	IK	P0	VALUEA	VALUEB	DVALUE					
(I12,2E12)	ITES	EPS	RC1							
(I12,A1)	NSSTM									
(A12,E12)	SSSTM(1)	XSSTM(1)								
:	:	:								
(A12,E12)	SSSTM(NSSTM)	XSSTM(NSSTM)								
(I12)	NEGLX									
(A12)	SOMITX(1)									
:	:									
(A12)	SOMITX(NEGLX)									

## データ内容

TITLE1	: 解析ケースを説明するコメント
TITLE2	: 同上
IK	: 計算モードの指定 = 1 (T0 , P0) 標定 T0 = VALUE [K] = 2 (H0 , P0) 標定 H0 = VALUE [kJ/kg] = 3 (S0 , P0) 標定 S0 = VALUE [kJ/kg K] = 4 (H0 , P0) 標定 $H_0 \sum_{j=1}^{NSSTM} x_j H_j(VALUE) / \sum_{j=1}^{NSSTM} x_j M_j$ [kJ/kg] ; ただし VALUE [K]  = 5 (S0 , P0) 規定 $S_0 = \sum_{j=1}^{NSSTM} x_j \left[ S_j(VALUE) - R \log \frac{x_j}{\sum x_j} \right] / \sum_{j=1}^{NSSTM} x_j M_j$ [kJ/kg K] ; ただし VALUE [K]
P0	: 系の圧力 [Pa]
VALUEA	: 温度条件パラメータ変化の範囲指定と変化幅
VALUEB	値が 1 つの場合には、VALUEA = VALUEB = DVALUE とする。
DVALUE	
ITES	: 出力オプション (2.4.5節参照)
EPS	: 収束判定の相対誤差基準 (省略時 = $5 \times 10^{-6}$ )
RC1	: 凝縮相の「気体定数」(省略時 = 8.31451 [J/mol K])
NSSTM	: 原系組成で系を構成する化学種の成分数
SSSTM0	: 原系組成で系を構成する各化学種のシンボル
XSSTM0	: 原系組成で系を構成する各化学種のモル数(IK=1の場合) : 原系組成で系を構成する各化学種の最大モル数(IK≠1の場合)
NEGLX	: 計算から除外する化学種の個数
SOMITX0	: 計算から除外する各化学種のシンボル

図2.1 解析条件インプットデータファイル"cblinput.data"の構成と内容

## データ構成

(3I)	N1	N2	N3								
(A12,10F4)	symb(j)	a(C,j)	a(H,j)	a(O,j)	a(N,j)	a(Cl,j)	a(Ar,j)	a(Na,j)	a(Fe,j)	0	0
(I)	NC(j)										
(2F)	TC1(1)	TC2(1)	...	TC1(NC(j))	TC2(NC(j))						
(2F)	a1(1)		...	a1(NC(j))							
(2F)	a2(1)		...	a2(NC(j))							
(2F)	a3(1)		...	a3(NC(j))							
(2F)	a4(1)		...	a4(NC(j))							
(2F)	a5(1)		...	a5(NC(j))							
(2F)	a6(1)		...	a6(NC(j))							
(2F)	a7(1)		...	a7(NC(j))							

次の化学種データ

## データ内容

N1	元素の個数
N2	気体の個数
N3	凝縮帶（液体、固体）の個数
symb(j)	化学種別のシンボル
a(i,j)	化学種 <i>i</i> に対する元素 <i>j</i> に対する釣合係数
NC(j)	化学種の温度定義区間の個数
a1(1)~a1(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>1</sub>
a2(1)~a2(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>2</sub>
a3(1)~a3(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>3</sub>
a4(1)~a4(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>4</sub>
a5(1)~a5(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>5</sub>
a6(1)~a6(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>6</sub>
a7(1)~a7(NC(j))	近似多項式の係数a <sub>7</sub>

近似多項式係数 a<sub>1</sub>~a<sub>7</sub> は 3.1 節にて詳述

図 2.2 化学種物性値データファイル "cblmate.data" の構成と内容

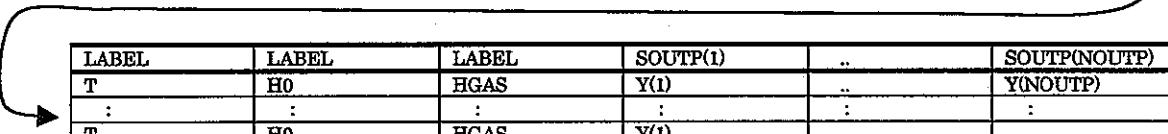
## データ構成

## TP系計算モードの場合

35*A12	LABEL	SOUTP(1)	..	SOUTP(NOUTP)
35*E12.4	T	Y(1)	..	Y(NOUTP)
:		:	:	:
85*E12.4	T	Y(1)	..	Y(NOUTP)

## TP系以外の計算モードの場合

(38+NSSTM)*A12	LABEL	SSSTM(1)	..	SSSTM(NSSTM)
(38+NSSTM)*E12.4	VALUE	XSSTM(1)	..	XSSTM(NSSTM)
:		:	:	:
(38+NSSTM)*E12.4	VALUE	XSSTM(1)	..	XSSTM(NSSTM)



LABEL	LABEL	LABEL	SOUTP(1)	..	SOUTP(NOUTP)
T	H0	HGAS	Y(1)	..	Y(NOUTP)
:	:	:	:	:	:
T	H0	HGAS	Y(1)	..	

## データ内容

## TP系計算モードの場合

LABEL SOUTP(1)～SOUTP(NOUTP)	出力項目の適当なラベル 平衡反応組成のシンボル
T Y(1)～Y(NOUTP)	温度条件[K] 平衡組成[mol]

## TP系以外の計算モードの場合

LABEL SSSTM(1)～SSSTM(NSSTM) SOUTP(1)～SOUTP(NOUTP)	出力項目の適当なラベル 原系組成のシンボル 平衡反応組成のシンボル
VALUE XSSTM(1)～XSSTM(NSSTM)	断熱火炎温度計算の初期温度[K] 原系組成[mol]
T	断熱火炎温度[K]
H0	原系の総エンタルピー[kJ/kg]
HGAS	平衡状態の総エンタルピー[kJ/kg]
Y(1)～Y(NOUTP)	平衡組成[mol]

図 2.3 Na-O-H 系用の表形式平衡計算結果出力ファイル"cbmatrix.out"の構成と内容

----- INPUT DATA ECHO -----  
\*5P-01  
\*2000/04/25  
4 0.1013E+06 0.7732E+03 0.7732E+03 0.7732E+03  
1 0.5000E-05 0.8315E-02  
4  
NA-G 0.1000E+01  
H2O-G 0.1000E+01  
O2-G 0.1000E+01  
N2-G 0.1000E+01  
0

} "cbliput.data"の打ち返し

-----RESULTS-----

## ASSIGNED EQUILIBRIUM ENTHALPY (IK= 4)

\*\*\* ASSIGNED VALUE \*\*\*  
\* TEMPERATURE [ K ] 773.1500 溫度条件  
\* PRESSURE [ Pa ] 0.1013E+06 壓力条件  
\* CONVERGENCE VALUE 0.5496E-07 収束値  
\* CONVERGENCE CRITERION 0.5000E-05 収束判定定数

## \*\*\* INITIAL STATE \*\*\*

## \* SYSTEM COMPOSITION

	MOLE
NA-G	0.020
H2O-G	0.020
O2-G	0.960
N2-G	0.960

} 原系組成

## \*\*\* EQUILIBRIUM STATE \*\*\*

* T= 891.46 [ K ]	断熱火炎温度 (ケルビン単位)
= 618.31 [ C ]	断熱火炎温度 (セシウム単位)
* C= 0.11244E+01 [ kJ/kg.K ]	総モル比熱
* H= 0.44165E+03 [ kJ/kg ]	総エンタルピ
* S= 0.78930E+01 [ kJ/kg.K ]	総エントロピー
* V= 0.24106E+01 [ m3/kg ]	比体積
= 0.73862E+00 [ Nm3/kg ]	ノルマル比体積

-SYMB(I)-	原系元素数	平衡元素数	反応前後の元素数の差	元素保存情報				
	(INP) [mol]	(CAL) [mol]						
H-A	0.6846E+00	0.6846E+00	0.0000					
O-A	0.3320E+02	0.3320E+02	0.0000					
N-A	0.3286E+02	0.3286E+02	0.0000					
NA-G	0.3423E+00	0.3423E+00	0.0000					
-SYMB(J)-	質量	モル数	分圧割合	分圧	エンタルピ	エントロピー	原系 Gibbs	平衡 Gibbs
	M [kg]	N [mol]	[ ]	P [Pa]	H [kJ/mol]	S [kJ/mol.K]	(G_INP)	(G_CAL)
H-A	0.2225E-19	0.2208E-16	0.000000000	0.1162E-11	0.2303E+03	0.1374E+00	-0.2446E+02	-0.2446E+02
O-A	0.8466E-13	0.5292E-11	0.000000000	0.2785E-06	0.2617E+03	0.1842E+00	-0.1347E+02	-0.1347E+02
N-A	0.5093E-26	0.3636E-24	0.000000000	0.1914E-19	0.4852E+03	0.1760E+00	-0.1263E+02	-0.1263E+02
NA-G	0.1002E-12	0.4359E-11	0.000000000	0.2294E-06	0.1193E+03	0.1763E+00	-0.3191E+02	-0.3191E+02
H2-G	0.6649E-16	0.3298E-13	0.000000000	0.1736E-08	0.1742E+02	0.1627E+00	-0.4891E+02	-0.4891E+02
H2O-G	0.1823E-03	0.1012E-01	0.005201855	0.5324E+03	-0.2202E+03	0.2279E+00	-0.6238E+02	-0.6238E+02
NA2O-S	0.2056E-06	0.3317E-05	0.000001706	0.0000E+00	-0.3653E+03	0.1606E+00	-0.7729E+02	-0.7729E+02
NA2O2-S	0.5485E-05	0.7035E-04	0.000036168	0.0000E+00	-0.4386E+03	0.2156E+00	-0.9076E+02	-0.9076E+02
-TOTAL-	0.5843E-01	0.1945E+01	1.000000000	0.1013E+06	0.4600E+02	0.6633E+01	-0.1539E+04	-0.1539E+04

図 2.4 平衡計算結果全出力ファイル "cblresult.out" の構成

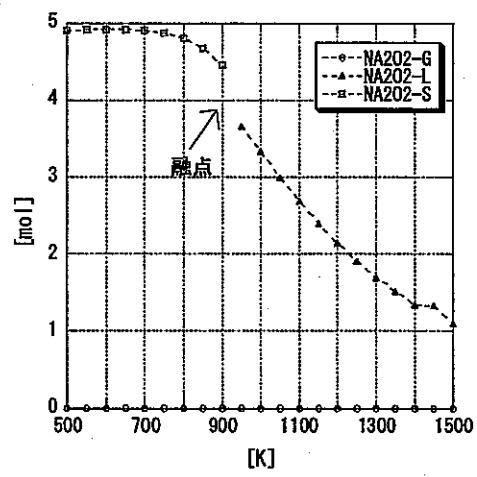
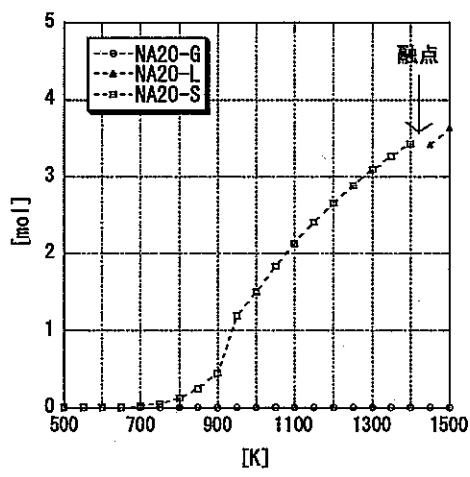
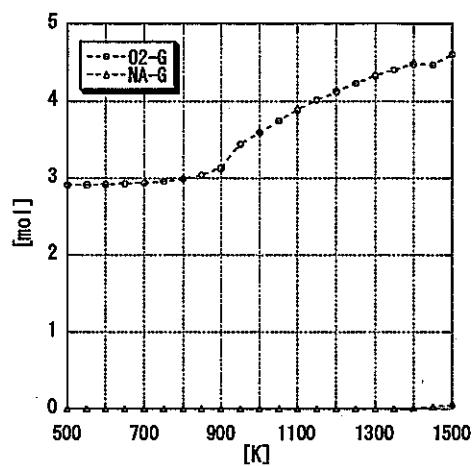


図 2.5 実行例(1) TP 系計算(Na-O-N 系)

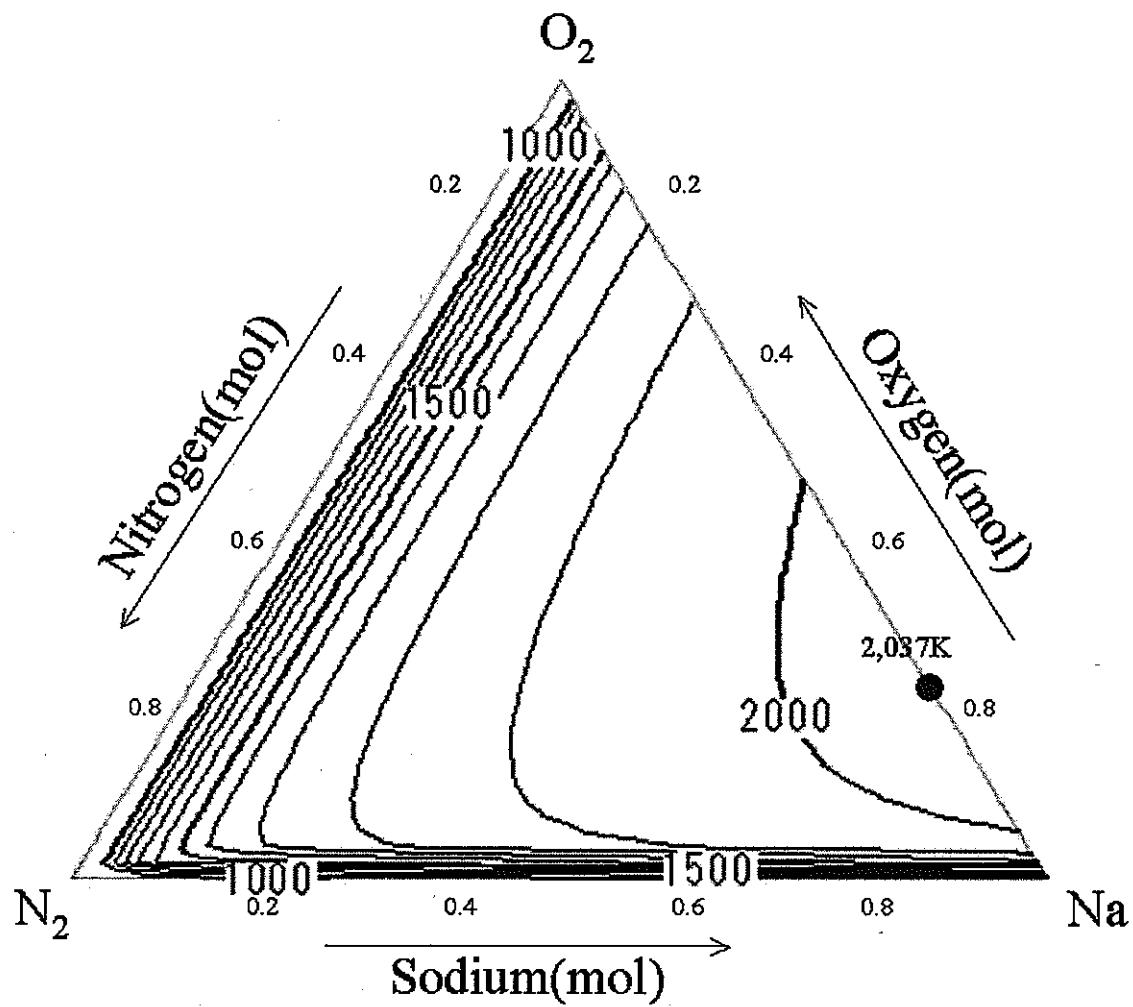


図 2.6 実行例(3) HP 系計算(Na-O-N 系)の断熱火炎温度

### 3. 物性値データ関連

#### 3.1 化学種物性値の登録書式

GENESYS は、化学平衡計算に必要な各化学種の熱化学物性値の温度依存性データを、ファイル”cblmate.data”に格納している。

登録物性種は、比熱、エントロピー、エンタルピの 3 種である。各々、温度の関数として多項式（対数を含む）で近似したときの係数  $a_1 \sim a_7$  が登録されている。

$$c_p/R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad [\text{J}]$$

$$h/R = h_b/R + \int_b^T (c_p/R) dT \quad [\text{K}]$$

$$= a_6 + a_7 T + a_8 T^2 / 2 + a_9 T^3 / 3 + a_{10} T^4 / 4 + a_{11} T^5 / 5$$

$$s/R = s_b/R + \int_b^T (c_p/R) dT / T \quad [\text{J}]$$

$$= a_{12} + a_{13} \log T + a_{14} T + a_{15} T^2 / 2 + a_{16} T^3 / 3 + a_{17} T^4 / 4$$

気体定数 R :  $R = 8.31451 \text{ J/mol K}$   
 各係数の単位 :  $a_1 \text{ [-]}, a_2 [1/\text{K}], a_3 [1/\text{K}^2], a_4 [1/\text{K}^3],$   
 $a_5 [1/\text{K}^4], a_6 [\text{K}], a_7 [-]$

任意温度 T におけるモルエンタルピ  $H^\circ(T)$  は、次式で表される。

$$H^\circ(T) = \int_{298.15}^T C_p^0 dT + \Delta_f H^\circ(298.15)$$

JANAF には、右辺第 1 項と右辺第 2 項双方のデータが示されている。ここで、右辺第 1 項の積分は、 $H^\circ - H^\circ(298.15)$  として与えられている。

### 3.2 化学種物性値の追加・修正方法 (GMEMATE 実行方法)

化学種物性値の追加・修正用として"gmemate"という変換ツールが用意されている。"gmemate"は、JANAF 形式データから、cblmate.data 形式の近似多項式係数データを作成し、さらに最高定義温度から外挿したデータを追加で作成する。外挿は、比熱  $c_p$  を一定と仮定した値で出力される。

例として、NaOH(s)のデータ作成方法を述べる。JANAF[7](p.1243)によると、NaOH(s)は 572.00[K]を境に変態が(I)から(II)へと変化する。"cblmate.date"においても、100.00～572.00[K]は(I)、572.00～596.00[K]は(II)のデータを登録している。

naoh-s1.jan : NaOH(I)の JANAF 形式データ  
naoh-s2.jan : NaOH(II)の JANAF 形式データ

ファイル naoh-s1.jan :

NAOH-S							シンボル : NaOH(s) 釣合係数† : $a(H, NaOH) = a(O, NaOH) = a(Na, NaOH) = 1$	
0.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0								
7,-425.93								
100.00, 27.744, 15.513, -9.437								
200.00, 49.580, 42.588, -5.406								
298.15, 59.530, 64.445, 0.000								
300.00, 59.664, 64.814, 0.110								
400.00, 64.936, 82.739, 6.353								
500.00, 75.157, 98.172, 13.288								
572.00, 85.887, 108.971, 19.077								

JANAF 形式 : (ref.[7], p.1243)  
点数=7       $\Delta_fH^0(298)=-425.93 \text{ kJ/mol}$   
T/K       $C_p^0$       S<sup>0</sup>      H<sup>0</sup>-H<sup>0</sup>(Tf)  
:      :      :      :  
:      :      :      :

†左カラムから順に、元素 C, H, O, N, Cl, Ar, Na, Fe, 予備 1, 予備 2 に関する釣合係数を示す。

コマンドラインから gmamate を実行すると、入力ファイル名(\*.jan)と出力ファイル名(\*.mat)を聞いてくる。入力ファイルが naoh-s1.jan、出力ファイルが naoh-s1.mat とすると、JANAF 形式データファイル naoh-s1.jan から"cblmate.data"形式データファイル naoh-s1.mat が作成される。

```
>gmamate [ENTER]
      input filename:
>naoh-s1.jan [ENTER]
      output filename:
>naoh-s1.mat [ENTER]
```

ファイル naoh-s1.mat :

NAOH-S	0.	1.	1.	0.	0.	0.	1.	0.	0.	0.
1	100.00	572.00								
	-0.2247778E+01									
	0.75747576E-01									
	-0.22934457E-03									
	0.30784047E-06									
	-0.12440770E-09									
	-0.52421627E+05									
	0.56891138E+01									
	572.00	572.00								
	0.10324540E+02									
	0.00000000E+00									
	0.00000000E+00									
	0.00000000E+00									
	0.00000000E+00									
	-0.54813738E+05									
	-0.52452455E+02									

シンボル: NaOH(s)

釣合係数: a(H,NaOH)= a(O,NaOH) =a(Na,NaOH)=1

温度区間 100.00K～572.00K のデータ

最大温度 572.00K から外挿したデータ

同様に, gmemate を実行し, 入力ファイルが naoh-s2.jan, 出力ファイルが naoh-s2.mat とする。

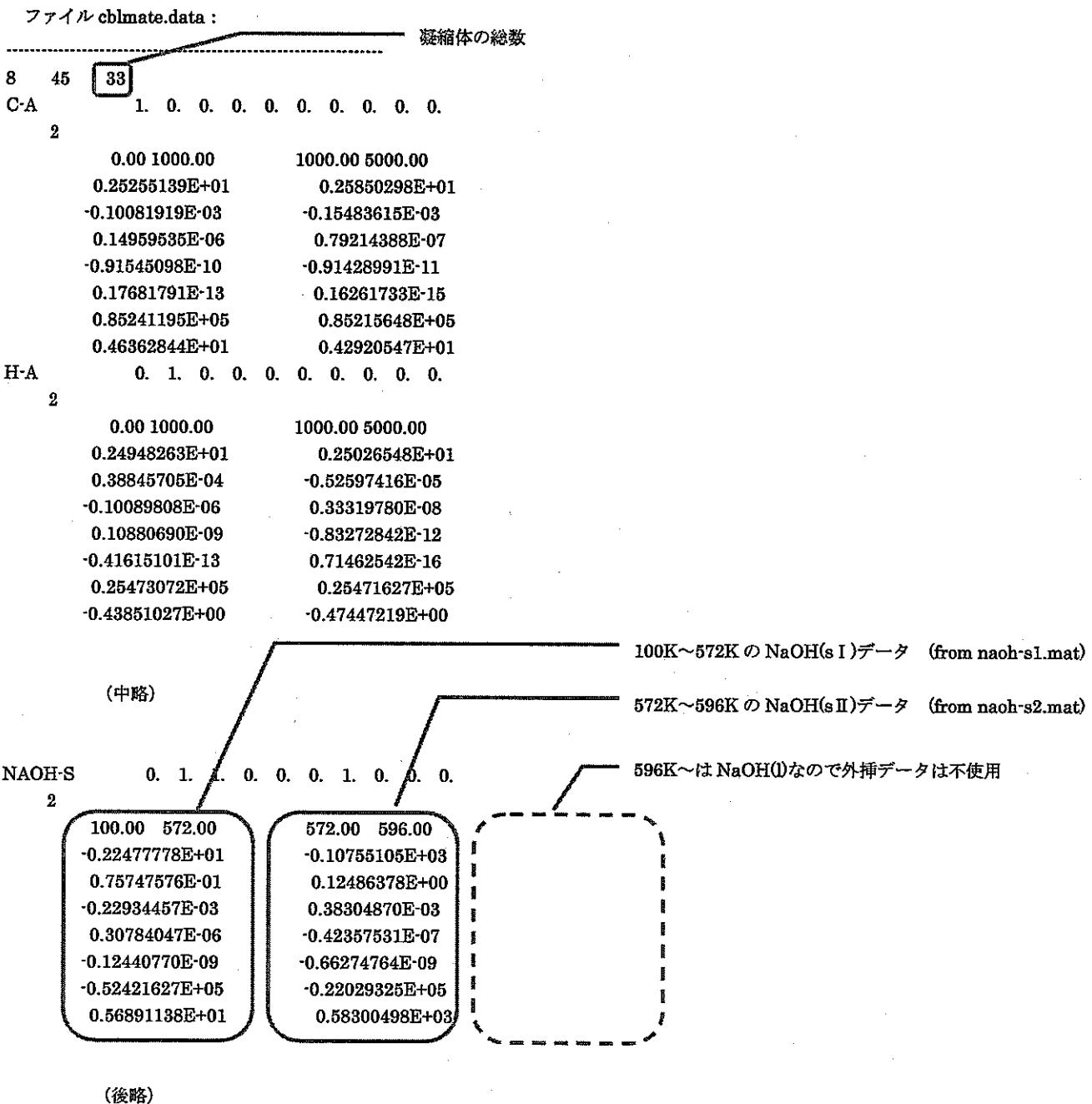
これで, cblmate 形式データが得られた。

naoh-s1.mat : NaOH(s1)の cblmate 形式データ

naoh-s2.mat : NaOH(s2)の cblmate 形式データ

cblmate.data ファイルを編集して、これらのデータ naoh-s1.mat および naoh-s2.mat を追加する。

このとき、元の入力データファイル中に記されていない化学種を追加する場合には、cblmate.data ファイルのヘッダ部分で化学種の個数を加えることが必要である。



### 3.3 化学種物性値の出典

GENESYS の物性値は、JANAF[7]が基になっている。

その他に、参考文献[8]のデータを参照した。[8]から、Na とその酸化物など計 17 化学種を GENESYS 物性データとして追加・修正した。

[8]には、アルカリ金属酸化物の高温（～3000 K）における、融点、融解熱、標準生成エンタルピ、モルエンタルピ、モルエントロピ、ギブス関数の値が近似多項式係数として与えられている。融解熱などには誤差範囲も評価されている。

#### 追加・修正した化学種

O(g), O<sub>2</sub>(g), O<sub>3</sub>(g), Na<sub>2</sub>(g), Na(s,l,g), NaO(g),  
NaO<sub>2</sub>(s,l,g), Na<sub>2</sub>O(s,l,g), Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(s,l,g)

NaOH の融点 572K～590K で NaOH(s)から NaOH(l)になる途中、オリジナルの物性データに NaOH が存在しない温度範囲がある。物理的には、固相または液相のいずれかが存在しているため、これを修正した。

表 3.1 に、Na 化合物の融点を示す。

これらの修正により、GENESYS で扱える化学種は、表 3.2 に示すように、元素 8、気体 45、液体 10、固体 23 の計 86 種となった。

表 3.1 金属 Na および Na 化合物の融点（単位：K）

化学種	融点
Na	370.98
NaOH	596.00
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	948.00
Na <sub>2</sub> O	1405.00

表 3.2 GENESYS 使用可能化学種一覧 (1 / 3)

N	symbol	釣合係数								相	下限温度 [K]	上限温度 [K]	原典	備考
		C	H	O	N	Cl	Ar	Na	Fe					
1	C-A	1	0	0	0	0	0	0	0	元素	0.00	5000.00		
2	H-A	0	1	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
3	O-A	0	0	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00	L	
4	N-A	0	0	0	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
5	CL-A	0	0	0	0	1	0	0	0		0.00	5000.00		
6	AR-A	0	0	0	0	0	1	0	0		0.00	5000.00		
7	NA-G	0	0	0	0	0	0	1	0		0.00	5000.00	L	
8	FE-A	0	0	0	0	0	0	0	1		0.00	5000.00		
9	C2-G	2	0	0	0	0	0	0	0	気体	0.00	5000.00		
10	C3-G	3	0	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
11	CH-G	1	1	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
12	CH2-G	1	2	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
13	CH3-G	1	3	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
14	CH4-G	1	4	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
15	C2H2-G	2	2	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
16	C2H4-G	2	4	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
17	CO-G	1	0	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
18	CO2-G	1	0	2	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
19	COCL2-G	1	0	1	0	2	0	0	0		0.00	5000.00		
20	CN-G	1	0	0	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
21	C2N2-G	2	0	0	2	0	0	0	0		0.00	5000.00		
22	CCL-G	1	0	0	0	1	0	0	0		0.00	5000.00		
23	CCL4-G	1	0	0	0	4	0	0	0		0.00	5000.00		
24	H2-G	0	2	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
25	H2O-G	0	2	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
26	HCO-G	1	1	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
27	HCN-G	1	1	0	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
28	HCL-G	1	0	0	0	1	0	0	0		0.00	5000.00		
29	OH-G	0	1	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
30	O2-G	0	0	2	0	0	0	0	0		0.00	5000.00	L	

原典:無印(=[7]JANAF), L(=[8]Lamoreaux 論文)

表 3.2 GENESYS 使用可能化学種一覧 (2 / 3)

N	symbol	約合係数								相	下限温度 [K]	上限温度 [K]	原典	備考
		C	H	O	N	Cl	Ar	Na	Fe					
31	O3-G	0	0	3	0	0	0	0	0	気体	0.00	5000.00	L	
32	N2-G	0	0	0	2	0	0	0	0		0.00	5000.00		
33	NH-G	0	1	0	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
34	NH3-G	0	3	0	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
35	NO-G	0	0	1	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
36	NO2-G	0	0	2	1	0	0	0	0		0.00	5000.00		
37	N2O-G	0	0	1	2	0	0	0	0		0.00	5000.00		
38	CL2-G	0	0	0	0	2	0	0	0		0.00	5000.00		
39	CLCN-G	1	0	0	1	1	0	0	0		0.00	5000.00		
40	CLO-G	0	0	1	0	1	0	0	0		0.00	5000.00		
41	CLO2-G	0	0	1	0	1	0	0	0		0.00	5000.00		
42	CL2O-G	0	0	1	0	2	0	0	0		0.00	5000.00		
43	NA2-G	0	0	0	0	0	0	2	0		0.00	5000.00	L	
44	NAH-G	0	1	0	0	0	0	1	0		0.00	5000.00		高温外挿
45	NAOH-G	0	1	1	0	0	0	1	0		0.00	5000.00		
46	NA2(OH)2-G	0	2	2	0	0	0	2	0	液体	0.00	5000.00		
47	NAO-G	0	0	1	0	0	0	1	0		0.00	5000.00	L	
48	NAO2-G	0	0	2	0	0	0	1	0		0.00	5000.00	L	
49	NA2O-G	0	0	1	0	0	0	2	0		0.00	5000.00	L	
50	NA2O2-G	0	0	2	0	0	0	2	0		0.00	5000.00	L	
51	FE-G	0	0	0	0	0	0	0	1		3133.00	5000.00		
52	FE(OH)2-G	0	2	2	0	0	0	0	1		0.00	5000.00		
53	FEO-G	0	0	1	0	0	0	0	1		0.00	5000.00		
54	H2O-L	0	2	1	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
55	NA-L	0	0	0	0	0	0	1	0		371.00	5000.00	L	
56	NA2CO3-L	1	0	3	0	0	0	2	0		1123.00	5000.00		
57	NAOH-L	0	1	1	0	0	0	1	0		596.00	5000.00		
58	NAO2-L	0	0	2	0	0	0	1	0		825.00	5000.00	L	
59	NA2O-L	0	0	1	0	0	0	2	0		1405.00	5000.00	L	
60	NA2O2-L	0	0	2	0	0	0	2	0		948.00	5000.00	L	

原典:無印(=[7]JANAF), L(=[8]Lamoreaux論文)

表 3.2 GENESYS 使用可能化学種一覧 (3 / 3)

N	symbol	結合係数								相	下限温度 [K]	上限温度 [K]	原典	備考
		C	H	O	N	Cl	Ar	Na	Fe					
61	FE-L	0	0	0	0	0	0	0	1	液体	1809.00	5000.00		高温外挿
62	FEO-L	0	0	1	0	0	0	0	!		1650.00	5000.00		
63	FE2O3-H2O-L	0	2	4	0	0	0	0	2		0.00	400.00		
64	C-S	1	0	0	0	0	0	0	0		0.00	5000.00		
65	NA-S	0	0	0	0	0	0	1	0		0.00	371.00	L	
66	NA2CO3-S	1	0	3	0	0	0	2	0		0.00	1123.00		
67	NAHCO3-S	1	1	3	0	0	0	1	0		0.00	500.00		
68	NAH-S	0	1	0	0	0	0	1	0		0.00	5000.00		高温外挿
69	NAOH-S	0	1	1	0	0	0	1	0		100.00	596.00		
70	NAO2-S	0	0	2	0	0	0	1	0		0.00	825.00	L	
71	NA2O-S	0	0	1	0	0	0	2	0	固体	0.00	1405.00	L	
72	NA2O2-S	0	0	2	0	0	0	2	0		0.00	948.00	L	
73	FE-S	0	0	0	0	0	0	0	1		0.00	1809.00		
74	FE(OH)2-S	0	2	2	0	0	0	0	1		0.00	5000.00		高温外挿
75	FE(OH)3-S	0	3	3	0	0	0	0	1		0.00	5000.00		高温外挿
76	FEO-S	0	0	1	0	0	0	0	1		0.00	1650.00		
77	FE2O3-S	0	0	3	0	0	0	0	2		0.00	5000.00		高温外挿
78	FE3O4-S	0	0	4	0	0	0	0	3		0.00	5000.00		高温外挿
79	NAFEO2-S	0	0	2	0	0	0	1	1		0.00	5000.00		高温外挿
80	NA2FEO2-S	0	0	2	0	0	0	2	1		0.00	5000.00		高温外挿
81	NA3FEO3-S	0	0	3	0	0	0	3	1		0.00	5000.00		高温外挿
82	NA3FE5O9-S	0	0	9	0	0	0	3	5		0.00	5000.00		高温外挿
83	NA4FEO3-S	0	0	3	0	0	0	4	1		0.00	5000.00		高温外挿
84	NA4FE6O11-S	0	0	11	0	0	0	4	6		0.00	5000.00		高温外挿
85	NA5FEO4-S	0	0	4	0	0	0	5	1		0.00	5000.00		高温外挿
86	NA8FE2O7-S	0	0	7	0	0	0	8	2		0.00	5000.00		高温外挿

原典:無印(= [7]JANAF), L(= [8]Lamoreaux 論文)

#### 4. おわりに

ナトリウムおよびその化合物を含む、多相の化学反応系における平衡状態解析を行う、「多成分・多相化学反応計算プログラム"GENESYS"」に関する操作方法などについてまとめ、取扱い説明書を作成した。

謝 辞

GENESYS プログラムの開発において、三菱重工業㈱の泉 順氏にご協力いただいた。  
ここに謹んで謝意を表す。

## 参考文献

- [1]岡野靖,"ナトリウム化学反応平衡解析手法の開発(研究報告)・Gibbs自由エネルギー極小化法に基づくNa-O-H系化学反応平衡計算プログラム(BISHOP)の開発と検証",JNC TN9400 99-071,(1999)
- [2]YASUSHI OKANO and AKIRA YAMAGUCHI,"THEORETICAL ADIABATIC TEMPERATURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF SODIUM COMBUSTION FLAME",NUCLEAR TECHNOLOGY VOL.144 DEC.2003, (2003)
- [3]岡野靖,山口彰,"ナトリウム燃焼における断熱火炎温度",第38回燃焼シンポジウム, p77-78, (2000)
- [4]岡野靖,山口彰,"ナトリウム燃焼における断熱火炎温度に関する研究",日本原子力学会2000年秋の年会予稿集,G5,(2000)
- [5]Y.OKANO and A.YAMAGUCHI, "ADIABATIC FLAME TEMPERATURE OF SODIUM COMBUSTION AND SODIUM-WATER REACTION", Proc. 9th Int. Conf. on Nuclear Engineering, Nice, France, Apr. 8-12,2001, ICONE-184, (2001)
- [6]岡野靖,山口彰,"理論断熱火炎温度に関する検討",日本原子力学会2001年春の年会予稿集,I4,(2001)
- [7]M.W.Chase et al., "JANAF Thermochemical Tables Part II Cr-Zr 3<sup>rd</sup> Ed.", American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standard (1985)
- [8]R.H.Lamoreaux,D.L.Hildenbrand,"High Temperature Vaporization Behavior of Oxides.I.Alkali Metal Binary Oxides", J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.13, No.1,(1984)
- [9]S.GORDON and B.J.McBRIDE, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouget Detonations", NASA SP-273, U.S.National Aeronautics and Space Administration(1971).

## 付1 多元・非線形平衡状態方程式の行列解法による収束計算

TP 系における解法を示す。GENESYS では、[9]を基礎に、凝相として液相（1相）と固相を想定した式展開を行っている。ここでは、簡単のため気相のみの場合で説明する。

$N+1$  変数  $x_1, \dots, x_{N+1}$  の対数について、反復修正を行う。

$$\Delta \left( x_1 + \sum_{j=L+1}^N a_{1j} x_j \right) = b_1 - \sum_{j=1}^N a_{1j} x_j \quad (1)$$

$$\Delta \left( x_L + \sum_{j=L+1}^N a_{Lj} x_j \right) = b_L - \sum_{j=1}^N a_{Lj} x_j \quad (L)$$

$$\Delta \left( \sum_{i=1}^L a_{iL+1} \ln \frac{x_i}{x_{N+1}} - \ln \frac{x_{L+1}}{x_{N+1}} \right) = g_{L+1} - \sum_{i=1}^L a_{iL+1} g_i \quad (L+1)$$

$$\Delta \left( \sum_{i=1}^L a_{iN} \ln \frac{x_i}{x_{N+1}} - \ln \frac{x_N}{x_{N+1}} \right) = g_N - \sum_{i=1}^L a_{iN} g_i \quad (N)$$

$$\Delta \ln \left( \sum_{j=1}^N x_j / x_{N+1} \right) = PV / \sum_{j=1}^N x_j RT - 1 \quad (N+1)$$

元素  $i = 1, \dots, L$

化学種  $j = L+1, \dots, N$

但し、 $x_{N+1} = PV/RT$

これらを行列形式で表すと次のようになる。

$$\begin{bmatrix} x_1 & \cdots & O & a_{1L+1} x_{L+1} & \cdots & a_{1N} x_N & 0 \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \cdots & \vdots & \vdots \\ O & & x_L & a_{LL+1} x_{L+1} & \cdots & a_{LN} x_N & 0 \\ a_{1L+1} & \cdots & a_{LL+1} & -1 & & O & 1 - \sum_{i=1}^L a_{iL+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & & \vdots & \vdots \\ a_{1N} & \cdots & a_{LN} & O & & -1 & 1 - \sum_{i=1}^L a_{iN} \\ x_1 & \cdots & x_L & x_{L+1} & \cdots & x_N & - \sum_{j=1}^N x_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \ln x_1 \\ \vdots \\ \Delta \ln x_L \\ \Delta \ln x_{L+1} \\ \vdots \\ \Delta \ln x_N \\ \Delta \ln x_{N+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 - \sum_{j=1}^N a_{1j} x_j \\ \vdots \\ b_L - \sum_{j=1}^N a_{Lj} x_j \\ g_{L+1} - \sum_{i=1}^L a_{iL+1} g_i \\ \vdots \\ g_N - \sum_{i=1}^L a_{iN} g_i \\ PV/RT - \sum_{j=1}^N x_j \end{bmatrix}$$

## 付2 断熱火炎温度（理論断熱温度）の計算

断熱火炎温度は、反応によって到達し得る理論的な最高温度で、実際の火炎温度は輻射などによる周囲への伝熱があるためこれより低い。

定圧燃焼過程では反応の前後でエンタルピが保存されることから、断熱火炎温度を計算する手順としては、初期温度と初期組成から決まる系のエンタルピを目標値として、平衡温度と平衡組成を求ることになる。

系のエンタルピと圧力を規定した場合の(H,P)系平衡計算は、系の温度と圧力を規定した場合の(T,P)系平衡計算に帰着することが出来、温度と組成を試行錯誤法（2分法）などで求める。

定圧断熱燃焼過程において、燃焼の前後で系のエンタルピが保存される。

$$H(T) = H(T_{\text{init}})$$

全系のエンタルピは、系を構成する化学種  $j$  の組成を  $x_j$ 、式量  $M_j$  [g/mol]、モルエンタルピを  $H_j[T]$  として、次式で与えられる。

$$H(T) = \sum_j x_j H_j(T) / \sum_j x_j M_j$$

従って、断熱火炎温度を平衡計算によって求める手順は以下のようになる。

- (1) 燃焼前の温度  $T_{\text{init}}$  における組成  $x_{j,\text{init}}$  から、系のエンタルピ  $H_0 = H(T_{\text{init}})$  を計算する
- (2) 燃焼前後でエンタルピは保存されるから、エンタルピ  $H_0$  を目標値とした平衡計算を行う
- (3) 燃焼後の組成を与えるような温度  $T$  が、求める断熱火炎温度に相当する

$$\begin{array}{c} (T_{\text{init}}, x_{j,\text{init}}) \rightarrow (H(T_{\text{init}}), x_{j,\text{init}}) \\ \downarrow \\ (T, x_j) \leftarrow (H(T), x_j) \end{array}$$

TP 系計算は平衡組成が未知変数である。

HP 系計算あるいはSP 系計算では平衡組成のほかに平衡温度が未知変数であるため、一般には TP 系問題で平衡組成を求めるために解く方程式のほかに、エンタルピあるいはエントロピーを規定するための方程式を連立させて解く。

GENESYS プログラムでは、TP 系計算に帰着して試行錯誤法（2分法）で平衡温度を探索する方法をとっている。仮の温度から系のエンタルピあるいはエントロピーを計算して目標値との差が無くなるまで温度修正を繰り返す。

### 付3 プログラム構造

GENESYS のプログラム構造図を付録図 3.1 に示す。MAIN 直下のもの（付録図 3.1 (1 / 2)）と、GMETN 直下のもの（付録図 3.1 (2 / 2)）に分けて記述した。前者の処理概要を付 3.1、後者を付 3.2 にて解説する。

#### 付 3.1 メインルーチンのプログラム構造と処理概要

メインルーチンの処理概要を、付録図 3.1 (1 / 2) のプログラム構造図と合わせて解説する。

KPAR1,KPAR2,KVALUE,ISTEP ら 4 重ループの内側において、TP 系収束計算を行う GMETN のコールが行われる。4 重ループの内、KPAR1,KPAR2 が組成をパラメータとして繰り返し制御をするループであり、KVALUE が温度をパラメータとして繰り返し制御をするループである。ISTEP ループは、目標物理量を設定し、TP 系の収束計算を行って、目標物理量が設定誤差に到達するまで繰り返すループである。これら 4 重の制御手続きは、TP 系計算時か HP 系計算時かで動作が異なる。

##### (1) TP 系計算モードの場合

- ① KPAR1 と KPAR2 ループは 1 回実行されるだけである。原系組成は、入力ファイル cblininput.data で与えられた値が設定される。
- ② KVALUE ループで温度条件が設定される
- ③ ISTEP ループは 1 回実行されるだけである
- ④ ASSSTM,GMETN,POSTP サブルーチンが順次コールされ、TP 系の平衡組成計算と出力が行われる。
- ⑤ ②に戻る

##### (2) TP 系以外の計算モードの場合

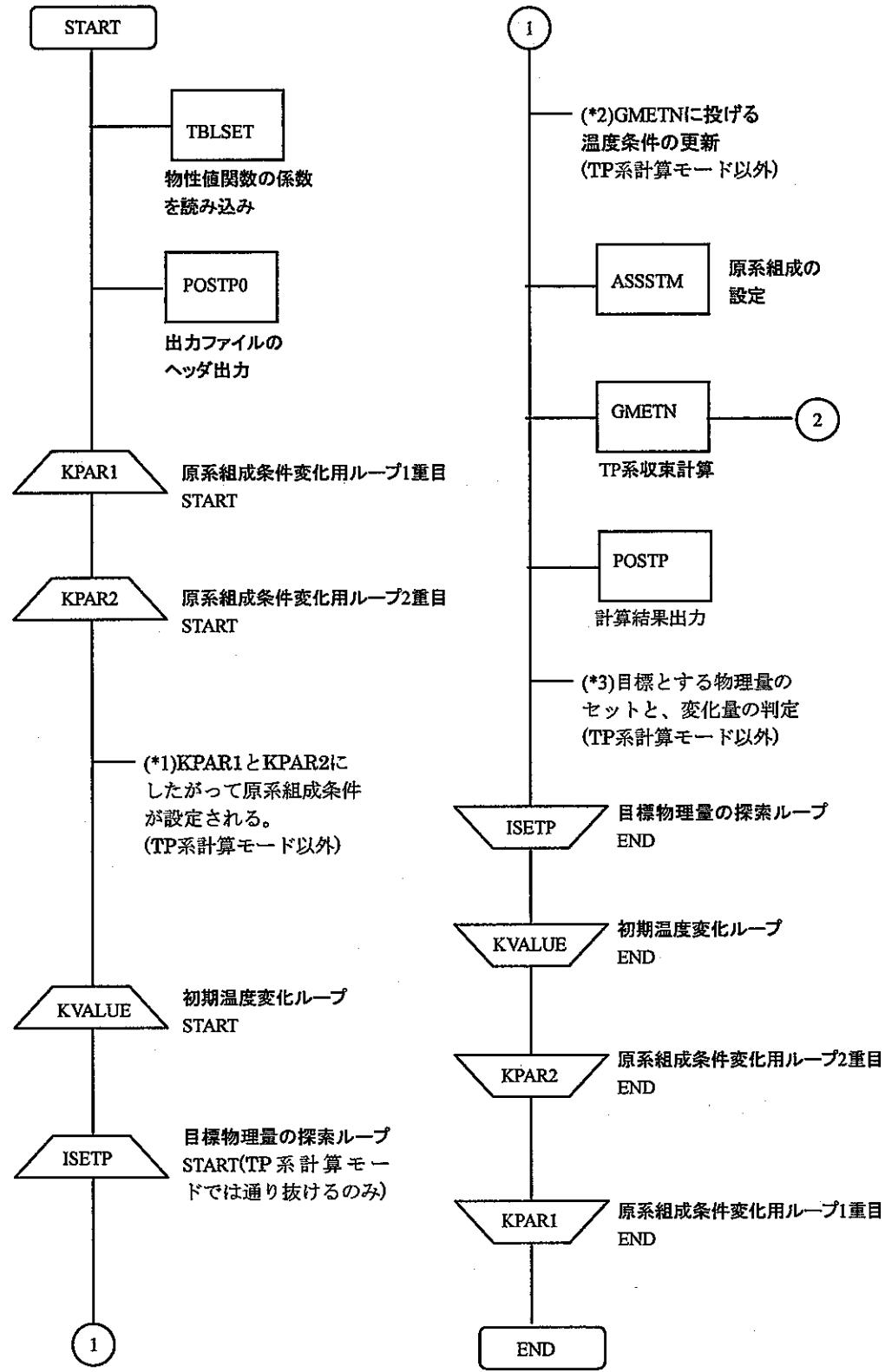
- ① KPAR1 と KPAR2 ループにおいて、原系組成条件が設定される（付録図 3.1 (1 / 2) (\*1) の位置）。合計モル数が 1mol 一定となるように 4 種の原系化学種の組成比を変化させるコードが登録されている。例えば原系化学種を Na(g),O2(g),H2O(g),N2(g) の 4 種類とし、合計モル数が 1mol となるように組成比変化を設けるといった動作をする。それ以外の組成パラメータ変化をつけたい場合は、付録図 3.1 (1 / 2) (\*1) 部分のソースコードを編集する必要がある。
- ② KVALUE ループで初期温度 VALUE が設定される。ここで設定される VALUE は、cblininput.dat における VALUEA である。KVALUE ループは 1 回実行されるだけである。

- ③ ISTEP ループの内側で ASSSTM,GMETN,POSTP サブルーチンがコールされ  
て平衡組成と温度計算が行われる。繰り返し回数 100 を上限に、目標物理量が  
収束するまで計算が実行される。ISTEP ループに入ると、まず 2 分法に基づく  
温度条件 T0 の更新がなされる（付録図 3.1（1／2）(\*2)の位置）。T0 は、後  
に平衡計算の ITERATION が実行された後、ASSUM0 サブルーチンで断熱火炎  
温度変数 T に渡される。
- ④ ASSSTM と GMETN サブルーチンらにより、TP 系に帰着された平衡計算が行  
われる。
- ⑤ 付録図 3.1（1／2）(\*3)の位置にて、目標とする物理量の更新と、前の ISTEP  
における値からの変化量を計算する。変化量が  $1 \times 10^{-5}$  より大きい場合は、③に  
戻り計算を継続する。変化量が  $1 \times 10^{-5}$  以下ならば、解が得られたと判断し、そ  
の時点でのモル分率を平衡組成、温度 T を断熱火炎温度と見なし結果を出力す  
る。
- ⑥ ①に戻って次の組成条件における計算に移行する

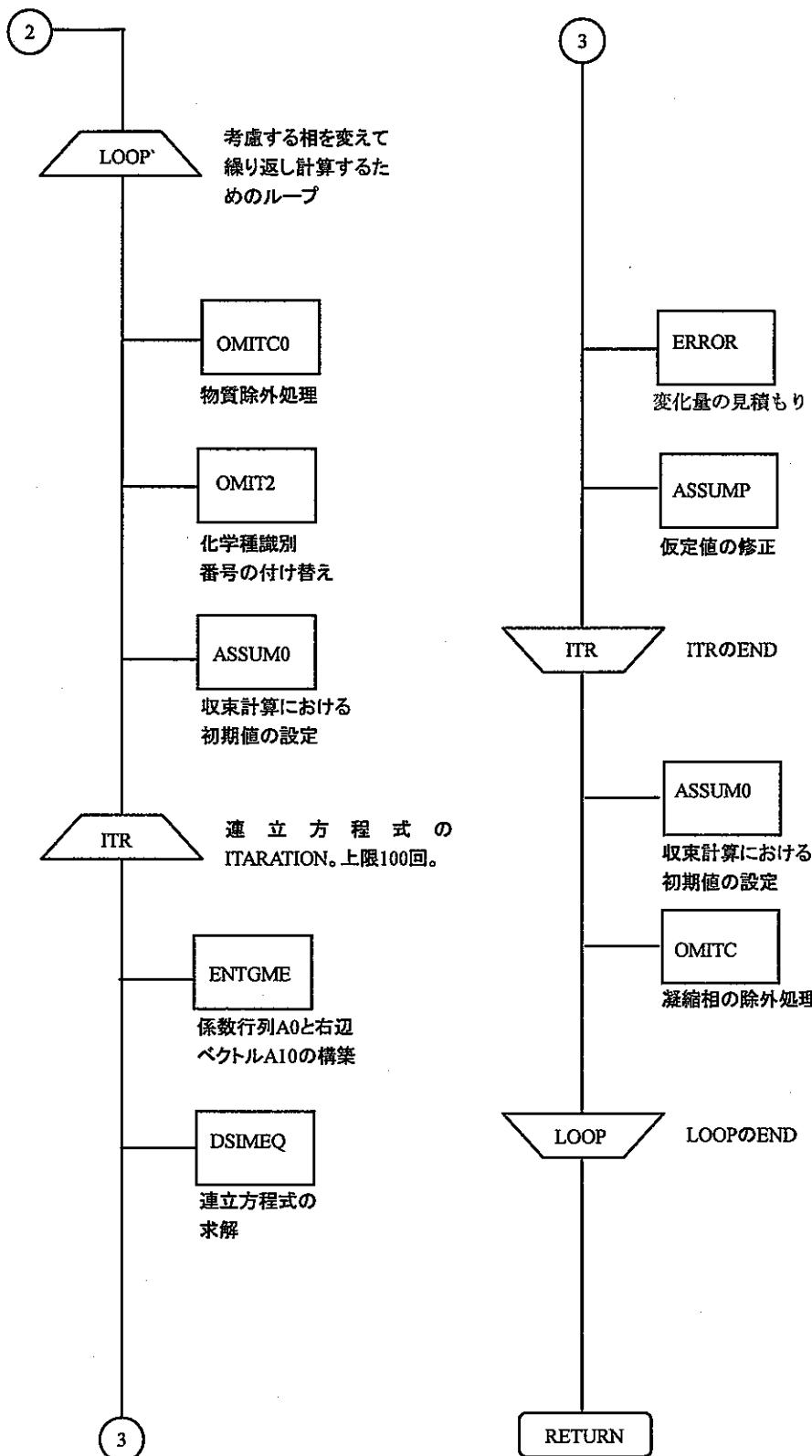
### 付 3.2 GMETN サブルーチンの処理概要

付録図 3.1(2／2)にGENESYS プログラムの TP 系による収束計算を相当する GMETN  
以下のプログラム構造を示した。付録図 3.1（2／2）を用いて GENESYS の収束計算の  
処理概要を解説する。

- ① LOOP ループが開始される。1 回目は、ガス相のみを対象とした平衡計算を行う。2  
回目以降で凝縮相も考慮に加えた平衡計算を行う。
- ② OMITC0、OMIT2 サブルーチンにより考慮元素・化学種の選別などの前処理が行わ  
れる。
- ③ ASSUM0 サブルーチンにより、Newton-Rapson の仮定値が設定される。
- ④ ITR ループが開始され、ここからが平衡組成を得るための収束計算に入る。
- ⑤ ENTGAME サブルーチンにより、解くべき方程式の構築が行われる。
- ⑥ DSIMEQ サブルーチンにより、行列計算が行われる。
- ⑦ ERROR サブルーチンにより、行列方程式の固有値である平衡組成の変化率の計算が  
行われる。
- ⑧ ASSUMP サブルーチンにより、Newton-Rapson の仮定値の修正が行われる。
- ⑨ 行列方程式の固有値である平衡組成の変化率が、入力ファイル "cblinput.dat" で指定  
する EPS 変数よりも小さくなったら収束したと見なして ITR ループを抜ける。



付録図 3.1 GENESYS のプログラム構造図 (1 / 2)



付録図 3.1 GENESYS のプログラム構造図 (2 / 2)