

コロナ放電による炭化水素火炎のすす抑制機構に関する研究

金子 朋樹^{*1} 堀澤 秀之^{*2} 木村 逸郎^{*3}

Numerical simulation on soot emission control by corona discharge for hydrocarbon flames

by

Tomoki KANEKO^{*1}, Hideyuki HORISAWA^{*2} & Itsuro KIMURA^{*3}

(Received on March 31, 2009 and accepted on May 25, 2009)

Abstract

Numerical simulation of one-dimensional, laminar, premixed flat flame of an oxygen-acetylene mixture was conducted to elucidate influence of ionic reactions on sooting characteristics. For reaction kinetics of the sooting flame, the mechanisms developed by Frenklach et al. and Brown et al. were adapted. The former consisted of recently developed gas-phase reactions and aromatic reactions. The latter included chemiionization, proton transfer, ion-molecule reactions, and charge recombination reactions. Numerical predictions were compared with previous experimental and numerical results, and shown to be in good agreement. In addition, using these developed reaction mechanisms, simulation of plasma injection with corona discharge was conducted to elucidate its effect on soot suppression. From the result, it was shown that the effect of corona discharge, in terms of a stream of electrons, was significant in reducing poly-aromatic hydrocarbons (PAHs), known to be the primary soot incipient species. Detailed ionic mechanisms for the soot suppression reactions were also discussed.

Keywords: Soot, Ion, Plasma, Premixed flame, Simulation

1. まえがき

火炎中のすす生成機構は、燃焼関連研究分野において長年にわたり研究されてきたにもかかわらず、その詳細が解明されていない重要な問題である。Weinbergらは、すす粒子の成長には帯電した化学種の挙動が関与すると仮定し、電場による抑制を試み実証した¹⁾⁻²⁾。我々は過去の研究において、乱流拡散火炎のすす排出量が、低電力のコロナ放電の適用によって顕著に減少することを明らかにした³⁾。同時に、直流コロナ放電の場合、コロナ風で火炎中に空気が導入されることも確認した。しかしながら、その効果はすす排出量の減少を説明するためには十分ではなく、特に交流コロナ放電(14 kHz)の場合、コロナ風は顕著ではないため、コロナ放電の化学的効果があり得ることを指摘した。

また、Chaらは炭化水素火炎に誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD)を印加する実験を行い、放電の炭化水素イオンへの影響を指摘している⁴⁾。しかしながら一方で、Kimらは、火炎に放電を印加する実験から、放電のfree radicalへの影響が大きいと指摘している⁵⁾。

このように、放電のすす抑制効果は知られるようになってきているが、そのメカニズムは未だ解明されて

おらず、多くの研究者が注目している課題である。

現在、初期すす粒子の生成機構において、中性フリーラジカルをもとにした生成機構は広く受け入れられている⁶⁾⁻⁹⁾。一方、化学イオン反応で始まる生成機構も提案されている⁸⁾⁻⁹⁾。本研究では、帯電した化学種がすす生成に及ぼす化学的影響を検討するために、イオン種を含む数値計算を、1次元予混合火炎について実行した。すす生成火炎の反応機構の構築には、Brownらによる81組のイオン素反応式を含む反応機構¹⁰⁾⁻¹¹⁾とFrenklachらによる芳香族反応を含む反応機構⁷⁾⁻⁸⁾を使用した。本モデルは、過去の実験データ¹²⁾⁻¹³⁾と比較することでその妥当性を検討した。さらにコロナ放電のすす抑制効果については、相当量の電子注入を仮定することでその効果および機構について検討した。

2. すす生成火炎の化学反応モデル

近年、すす前駆物質と考えられる多環芳香族炭化水素(Poly Aromatic Hydrocarbon, PAH)の、詳細な反応機構に関する研究が活発になっている⁷⁾⁻⁸⁾。これらの研究の多くは、2~4環サイズの芳香族までに限られている。いくつかの研究グループは、この反応機構に対して、すす粒子動力学を含む詳細な機構におよぶ拡張を試みた。この中では、気相からすす粒子までの遷移についてのピレンとより大きな芳香族あるいはベ

* 1 工学研究科航空宇宙学専攻
* 2 航空宇宙学科 教授
* 3 東京大学名誉教授

ンゼンとの衝突に伴う核生成を仮定して説明している。表面成長反応については実験的に、あるいは芳香族反応の化学的推算に基づいて扱っている。また、すす粒子の凝集は離散的方法、あるいはモーメント法を用いてモデル化している。

Appel と Flenklach によって構築された詳細なすす生成化学反応モデル⁸⁾は、火炎構造を決定する気相反応と、粒子の全体的な振る舞いを記述するすす粒子動力学の二つの構成要素から成り立っている。すす粒子動力学モデルの精度は、気相モデルから得られる化学種濃度分布と、これによって得られるすす粒子核生成反応と表面成長率の精度に依存している。

2.1 中性化学種に関する詳細な反応機構

Frenklach らによって構築された初期の化学反応モデル^{7,8)}は、反応速度や熱力学データを反応機構によってクラス分けすることで構築されている。この反応モデルでは、芳香族環成長の支配的な化学動力学パターンである脱水素アセチレン付加反応 (HACA) を明らかにした。この反応経路は、すす粒子の表面成長反応として採用され統合された。こうして構築されたすす生成気相モデルは、適切に追加修正される中で、多数の層流予混合火炎、拡散火炎、ディーゼルエンジン、および完全攪拌燃焼などの異なる火炎条件について長年にわたり比較検討され、すすが持つ幅広い特性すなわち、圧力・当量比の依存性、すす生成限界、およびすす粒子サイズなどを適切に再現できることが確認された。

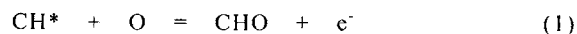
Wang と Frenklach は、この気相モデルと、新たな芳香族データを用いたすす粒子動力学コードを複合させた⁷⁾。また彼らは、新たに凝固・凝集反応モデルを追加し、表面反応性の減衰を考慮する新しいモデルを構築した⁶⁾。このすす生成モデルは、9種類のエタン、エチレン、アセチレンなどの層流予混合火炎の実験データと比較し検討された。現在の芳香族化学反応とすす粒子の核形成や表面反応における熱力学データおよび反応速度データの精度を考慮すると、彼らの計算値とこれまでの実験値との一致はかなり良いといえる。

2.2 化学イオン反応を含んだ反応機構

火炎内の化学イオン反応は、火炎イオン検出器やロケット排気ブルームによるレーダ信号の減衰など、多くの燃焼現象において重要である¹⁰⁾⁻¹¹⁾。また、化学イオン反応は活性化学種や、火炎内でのすす形成などの非平衡反応に関係していると考えられている。

Eraslan と Brown は、希薄および過濃アセチレン火炎について化学イオン反応を考慮した数値計算を行った¹⁰⁾⁻¹¹⁾。その結果、希薄火炎と過濃火炎でイオン構造が異なることを示した。すなわち、希薄火炎においては、陽イオン種が作る正味電流は $C_2H_3O^+$ と H_3O^+ によって支配されることを示した。一方、過濃火炎においては、 $C_3H_3^+$ や、酸化した多環芳香族イオン種が支配的なイオン種となることを示した。また、すす生

成における臨界当量比に達すると、軽イオン種の消費によって重イオン種の濃度が増大することを示した。また、電子励起した $CH(CH^*)$ の振る舞い、すなわち



が、過濃火炎における化学イオン反応において重要であることを示した。

3. すす抑制におけるコロナ放電の効果

大久らは、プロパンと空気の自由噴流拡散火炎に低電力のコロナ放電を印加することで、すす排出量が抑制されることを実証した³⁾。また、DC コロナ放電の場合、コロナ風によって空気が火炎内に流入するが、そのすす排出抑制効果は顕著なものではなく、一方、AC コロナ放電 (14kHz) の場合では、その効果は見受けられなかった。このことから、DC コロナ放電を印加した場合は、針状電極先端部付近で生成される無機イオン (N^+ , N_2^+ , O_2^+ など) および電子、空気などが主としてコロナ風によって火炎に注入されたと仮定した。また、AC コロナ放電を印加した場合は、無機イオンおよび電子は拡散によって火炎に注入されたと仮定した。

これらのことから、火炎に注入されるイオン及び電子は、初期すす粒子の帯電、すす排出に直接関係するすす前駆物質の抑制に影響を及ぼすと考察した。火炎熱分解領域に流入した無機陰イオンや自由電子は、すす生成機構におけるイオン反応での前駆物質と考えられるイオンの成長を抑制し、電荷移動によって、帯電した初期すす粒子を増加させ、それらの凝集を抑える効果をもたらすと指摘した。

4. 数値計算方法

計算モデルは、1次元の層流予混合アセチレン火炎を対象とした。本モデルは CHEMKIN を用い、化学種の質量保存式、状態方程式を連立させて解いた。

層流予混合火炎モデルに必要な輸送係数は、複数成分の拡散係数、熱拡散係数、および熱伝導率を含む^{9)-10),15)-19)}。イオンの拡散係数は、それぞれに対応する中性化学種と等しいと仮定した。この仮定は、低イオン密度における簡単な Langevin 理論によって正しいことが確認されている。また、両極性拡散は無視した。

熱化学データは、各化学種の生成熱、生成エントロピー、および比熱を含む。中性化学種に関するこれらのデータは、主に JANAF の熱化学データ表²⁰⁾と、参考文献 (21)-24) から引用した。イオン種に関する熱化学データの収集は特に困難で、例えば、定圧比熱はほとんどの場合に与えられていない。しかしながら、一個の電子が分子種の比熱に及ぼす影響は小さいと考えられるので、イオン種の比熱はそれに対応する中性化学種の比熱と同等であると仮定できる。さらに、電子

は単原子の理想気体として扱えると仮定した。すなわち、その標準生成熱はゼロで、標準エンタルピーは温度に対して直線的に増加すると仮定した。

すす生成機構については、Frenklach と Appel による詳細な反応機構⁷⁾⁻⁹⁾と、Brown と Eraslan によるイオン反応を含んだ反応機構¹⁰⁾⁻¹¹⁾を複合させた2つの反応機構を計算に用いた。すなわち反応機構 1 (B Mech) は Brown と Eraslan による反応機構のみで、反応機構 2 (F-Bi Mech) は Frenklach と Appel の反応機構に Brown と Eraslan による反応機構のイオン反応部を組み合わせた。それぞれの反応機構の略称と素反応式数をまとめたものを Table.1 に示す。

5. 反応機構の検証

現時点においては、本数値計算と比較可能なコロナ放電を印加した火炎の化学種分布に関する実測データが存在しない。従って、検証のために、印加しない火炎での中性化学種やイオン種に関する実測データと本モデルの計算結果を比較した。実測データは、Westmoreland らの $C_2H_2-O_2$ 火炎のデータ¹²⁾⁻¹³⁾を引用した。火炎の条件は、圧力 20 torr、流速 0.5 m/sec、混合ガスの組成は C_2H_2 : 46.5%, O_2 : 48%, Ar: 5% で当量比 2.4 である。また、この実測データは、Eraslan, Brown により化学イオン反応を含む数値計算⁷⁾⁻⁸⁾と比較・検討がなされているので、本計算においてもこれらの結果と比較し、本モデルの妥当性について検討した。

5.1 主要化学種の分布

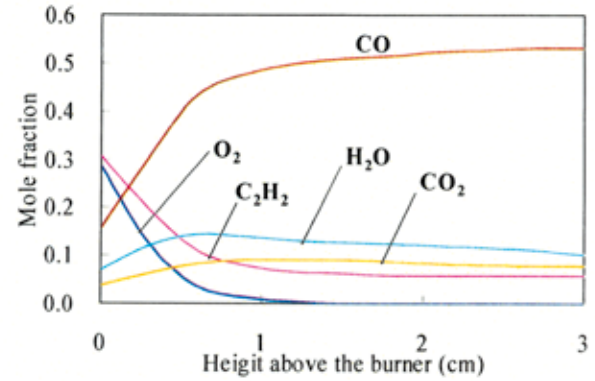
Fig.1 に反応物や生成物などの化学種の分布を示す。(a)が Westmoreland らの実測データ、(b)が B Mech.での計算結果で、(c)が F-Bi Mech.の計算結果である。(b)において、CO の最大濃度に若干の誤差 (10%程度) は見られるが、おおよその傾向は一致しているといえる。(c)においては、下流での分布傾向に若干の際は見られるが、ほぼ実測データと一致しているといえる。これらのことから、これらの反応機構が $C_2H_2-O_2$ 火炎の燃焼反応を忠実に模擬できているということが分かる。

5.2 イオン種の分布

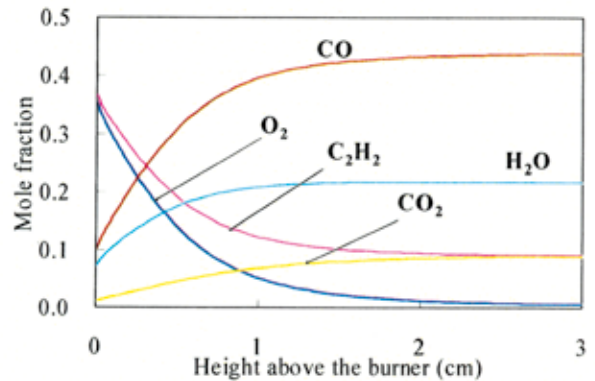
Fig.2 には、すす生成経路において重要なイオン種 $C_3H_3^+$, $C_5H_3^+$, $C_7H_3^+$, $C_9H_3^+$ の分布の計算結果と実験結果の比較を示す。図より、それぞれの濃度分布が上流側 (左側) で立ち上がり、1 cm 付近でピークに達する傾向は実測データをよく模擬している。しかしながら、 $C_5H_3^+$ のピーク位置が、実測データより 0.5 cm 程度上流側にある点に違いが見られる。また、実測データでは、どのイオンも火炎下流で速やかにモル分率が減少しているが、計算値ではピーク後緩やかに減少しているという違いも見られる。これらの相違の原因については、実測データの妥当性も含め検討中である。

Table.1 Composition of mechanism

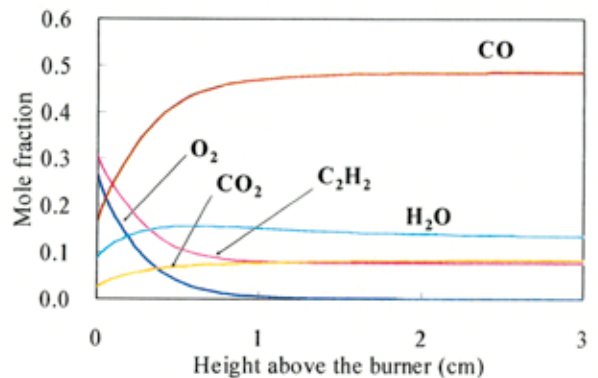
反応機構 略称	中性粒子 反応数	イオン 反応数	総反応数
B Mech.	124	81	205
F-Bi Mech.	548	81	629



(a) Experiment



(b) Calculation (B Mech.)



(c) Calculation (F-Bi Mech.)

Fig.1 Main species profile

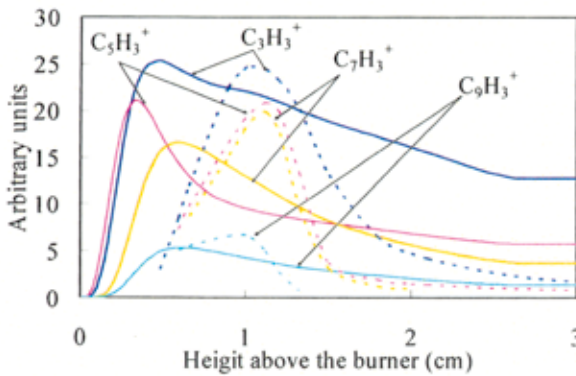
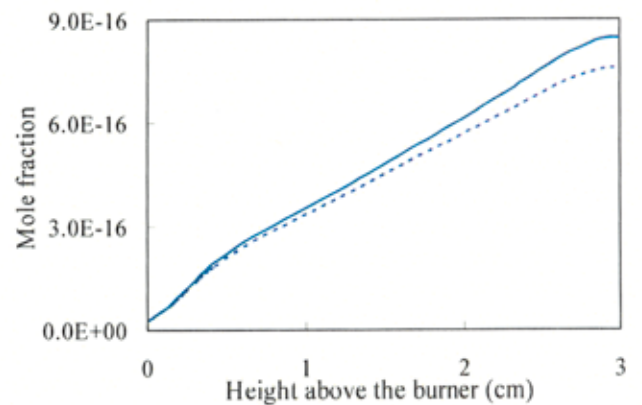


Fig.2 Ionic Species profile (Solid lines are model prediction and dashed lines are experimental data.)



(a) C₄H₅

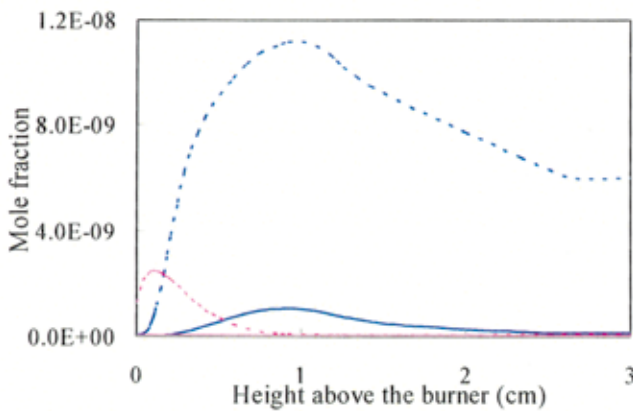
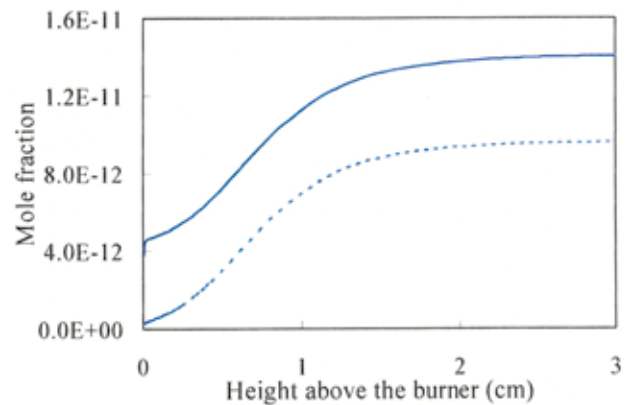


Fig.3 Ionic species profile

(Solid lines; normal, dashed lines; add. discharge)



(b) C₆H₅

Fig.6 Hydrocarbon species profile

(Solid lines; normal, dashed lines; add. discharge)

6. コロナ放電の寄与の検証

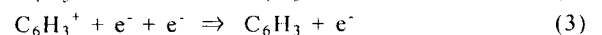
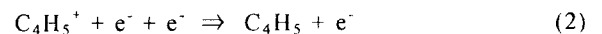
構築した反応機構を用いて、コロナ放電によるプラズマが火炎に及ぼす影響について検討した。ここで、コロナ放電プラズマのモデル化については、未燃領域のイオン種の初期生成量が極めて小さいことが予想されることと、放電の印加位置によって化学種初期濃度が大幅に変化し得ることなどから、ここでは簡単のため、電子のみが上流側より流入すると仮定した。なお、この場合の電子の注入量は、通常の炭化水素火炎の反応帯に含まれる電子密度の 10%程度と仮定した。

6.1 放電前後でのすす初源イオンの分布比較

Fig.3 に B Mech.を用いたときのすす初源イオン C₃H₃⁺と C₉H₇⁺の分布を示す。点線がコロナ放電模擬前の計算値を、実線がコロナ放電模擬後の計算値を表している。Fig.3 より、コロナ放電模擬後でいずれのイオンも減少していることが分かる。すなわち、すす初源イオンやベンゼン環を有するイオン種の減少が確認されたことから、これらのイオンがさらに成長するすす生成に関わるイオンも減少すると考えられる。

6.2 放電が素反応式に与える影響

Fig. 4 に B Mech.を用いたときの C₄H₅、C₅H₃、C₆H₃の分布を示す。点線がコロナ放電模擬前の計算値を、実線がコロナ放電模擬後の計算値を表している。いずれの図も、コロナ放電模擬後でこれらの化学種が増加していることが分かる。これらの炭化水素ラジカルは、以下の反応式



で生成され、他のどの反応にも関与していない。このことから、これらの連鎖停止反応が電子供給によって顕著に起こるようになり、すす初源イオンがすす生成経路に関与しない中性ラジカルに変化したことで、すすが抑制されていると考えられる。

7. まとめ

詳細な化学反応機構を採用した燃焼計算を行い、コ

ロナ放電によって火炎内に注入された電子が、すす生成反応に及ぼす影響について検証した。模擬したすす生成火炎モデルは、BrownらやFrenklachらによって提案されたアセチレン-酸素の燃焼反応機構をもとに構築した。これらのモデルは実験データを忠実に模擬することが確認された。

この火炎モデルに放電模擬を行うことで、すす初源イオンやベンゼン環を有するイオン種の減少を確認した。特に本研究では、放電中の電子がすす抑制機構に支配的に関与する機構を明らかにした。すなわち、火炎反応場に電子が供給されることで、イオン種-電子の連鎖停止反応が顕著となり、イオン種をすす生成反応に関与しない中性化学種に変化させる機構が確認された。このことにより、すす初源イオンの成長を抑え、結果的にすすの排出を抑制する効果を及ぼすと考えられる。

参考文献

- 1) F. J. Weinberg et al., Proc. Roy. Soc. (London), A289, pp.192-205, 1965.
- 2) F. J. Weinberg et al., Proc. Roy. Soc. (London), A319, pp.351-371.
- 3) H. Ohisa et al., Combust. Flame 116, pp.653-661, 1999.
- 4) M.S.Cha et al., Combust. Flame 141, pp.438-447
- 5) Y.Kim et al., IEEE Transaction on Plasme Science, 34-6, pp.2532-2536
- 6) I. Glassman, Combustion, Second Edition, Academic Press, 1987.
- 7) M. Frenklach et al., 20th Symposium on Combustion, pp.887-901,1984.
- 8) M. Frenklach et al., Combust. Flame 110, pp.173, 1997.
- 9) J. Appel et al., Combust. Flame 121, pp.122-136, 2000.
- 10) R. C. Brown et al., Combust. Flame 73, pp.1-21, 1988.
- 11) R. C., Brown et al., Combust. Flame 74, pp.19-37, 1988.
- 12) P. R. Westmoreland et al., in Tenth Symposium (International) on Combustion, pp.773-782, 1986.
- 13) P. R. Westmoreland, Experimental and Theoretical Analysis of Oxidation and Growth Chemistry in Fuel Rich Acetylene Flame. Ph.D. Dissertation,
- 14) R. J. Kee et al., Sandia National Laboratories Report No. SAND 85-8240, 1985.
- 15) http://www-cms.llnl.gov/combustion/nc7_2_tran.dat
- 16) <http://web.mit.edu/anish/www/tranmitsymp2004.dat>
- 17) <http://web.mit.edu/anish/www/transhrjhb1101.dat>
- 18) <http://web.mit.edu/anish/www/transymp2002.dat>
- 19) <http://maemail.ucsd.edu/~combustion/cermech/sandiego20021001.trans>
- 20) M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, 1985.
- 21) <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/BURCAT.THR>
- 22) <http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/cgi-bin/bldMlist.cgi>
- 23) <http://web.mit.edu/anish/www/thermhrjhb1101.dat>
- 24) http://www-cms.llnl.gov/combustion/nc7_2c_therm.txt