

## ■原著論文/ORIGINAL PAPER■

## 対向噴流中に形成される層流拡散火炎を用いた多環芳香族物質生成挙動に関する実験的研究

## Experimental Investigation of PAH Formation Behavior in a Laminar Counterflow Nonpremixed Flame

北島暁雄<sup>1\*</sup>・畑中健志<sup>1</sup>・竹内正雄<sup>1</sup>・宮寺達雄<sup>1</sup>・鳥飼宏之<sup>2</sup>KITAJIMA, Aki<sup>1\*</sup>, HATANAKA, Takeshi<sup>1</sup>, TAKEUCHI, Masao<sup>1</sup>, MIYADERA, Tatsuo<sup>1</sup>, TORIKAI, Hiroyuki<sup>2</sup><sup>1</sup> 産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門 〒305-8569 つくば市小野川16-1  
National Institute of Advanced Industrial and Science Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan<sup>2</sup> 新エネルギー・産業技術総合開発機構フェロー 〒305-8569 つくば市小野川16-1  
New Energy and Industrial Technology Development Organization, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

2004年2月23日受付, 2004年4月8日受理/Received 23 February, 2004; Accepted 8 April, 2004

Abstract : PAH formation behavior of laminar counterflow nonpremixed flames have been investigated experimentally under various conditions. Experimental conditions such as stoichiometric mixture fraction ( $Z_{st}$ ), molar stoichiometry (Fuel/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), and the bulk velocity gradient are widely modulated. Regarding the effect of  $Z_{st}$ , it is confirmed that PAH formation is basically suppressed with increasing  $Z_{st}$ . However, quantitative dependence of formation of each compound on  $Z_{st}$  variation is different. This may due to the difference of dominative reaction pathway. Concerning the effect of variation of the molar stoichiometry, it is found that formation of PAH is suppressed under higher dilution levels in the molar stoichiometry. With regard to the effect of variation of the bulk velocity gradient, enhanced PAH formation occurs under higher velocity gradient conditions. This trend is suitably explained based on the laminar diffusion flamelet. In addition, for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flames, it is found that formation behavior of naphthalene and acenaphthylene, which are regarded as key compounds for general formation mechanism of PAH and soot, are different against variation of the flame structure. From those results, the preferable condition of diffusion flame for higher efficiency of fuel consumption with lower PAH formation is considered based on the laminar diffusion flamelet concept.

Key Words : PAH, Counterflow nonpremixed flame, Stoichiometric mixture fraction, Molar stoichiometry, Strain rate(Bulk velocity gradient)

## 1. 緒言

地球環境問題の深刻化に伴い、燃焼利用技術の高度化に向けた社会的要請が強まっている。特に、燃料資源の有効利用を図る高効率燃焼の実現と、燃焼を利用する上で不可避な燃焼排出物の抑制は、今後の燃焼利用技術開発の根幹をなす重要な課題である。近年、すすやダイオキシン類(PCDD/Fs)など、燃焼生成有機物質の人体への有害な影響が強く指摘されており、生成機構の解明と抑制技術の開発が急務となっている。すすやダイオキシン類の生成過程には、芳香族炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbons: PAH)の生成が深く関わっていることが指摘されている[1-5]。さ

らに、多くのPAH類それ自体がまた、有害な物質である。したがって、燃焼に伴うPAH生成挙動の詳細を解明することは、抜本的な排出抑制技術を確立するために、極めて重要である。

長い間PAHは、その生成量が多ければすすの生成量が增大するという、単純なすすの前駆物質と考えられてきた。実際に、特定の条件において、特定のPAHがすす生成における有力前駆物質となり、また、その成長過程に対しても重要な役割を果たすことが指摘されている[5-7]。しかしながら、PAHやすすの生成機構は極めて複雑であり、実験室レベルの比較的単純な火炎構造を持つ火炎においても、PAHとすすの生成に単純な相関関係が存在しない場合があることが、近年報告されている[6-8]。

したがって、単にすすの前駆物質という観点からではなく、PAHの生成挙動そのものと燃焼状態との関係について、

\* Corresponding author. E-mail: kitajima-a@aist.go.jp

系統的かつ詳細に検討することが重要と考えられる。

PAHの生成機構は極めて複雑と考えられるが、詳細な実験および数値計算に基づいた、有効な生成モデルの提案・検証が行われている。燃焼に伴うPAHやすすの生成モデルとして、Frenklachらが提唱したH abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> addition (HACA)モデルが最もよく知られている[9,10]。これは、燃料分子の熱分解によるアセチレンの生成と、炭化水素骨格からの水素原子離脱-アセチレン付加の繰返し過程によって、芳香族物質の環化と成長が進むという反応モデルであり、多くの研究例において実験結果の検証に用いられている。一方、HACAモデルのみでは説明することができない実験結果も少なからず報告されており、異なる生成モデルの検討が盛んになってきている。特に、近年、火炎付近において共鳴安定活性状態にある特定のPAHの急速な結合により、タール的な物質が形成され、このタール的な物質の分解・再構成により、すすや分子量の大きな有機物質が形成されるとする新しい生成モデルが提案され、注目されている[11-13]。特定の当量比条件の予混合火炎において、実験および数値計算の双方により、気相の低分子量有機物質が高分子量物質に成長する過程に、この反応経路が支配的な役割を果たしている可能性が報告されている[7,14,15]。

燃焼に伴う化学反応の詳細について着目した研究では、単純な火炎構造の火炎を用いることが一般的である。特に未燃混合気と既燃ガスとが火炎帯を挟んで明確に分離される予混合火炎では、反応器を用いた一様反応におけるPAHの生成・成長過程と類似した生成機構が存在すると考えられている[16]。さらに予混合火炎は火炎構造上、測定や解析が比較的容易であるという利点を併せ持つことから、前述の生成モデルに関する研究を含め、PAHやすすの生成に関する研究の多くは、予混合火炎を用いて行われてきた。しかしながら、実用燃焼器の多くは非予混合(拡散)燃焼方式を採っており、拡散火炎の詳細な特性を明らかにすることが、工業的、工学的に極めて重要である。拡散火炎の火炎構造は、予混合火炎のそれとは大きく異なっている。この火炎構造の違いはPAHやすすの生成過程に本質的な影響を及ぼすと考えられ[16]、注意深い実験的検討が不可欠である。拡散火炎の基礎的な研究に適した流れ場として、対向噴流がよく知られている。すすの生成に関する過去の研究においても、対向噴流拡散火炎が用いられている[17-20]。Axelbaumらは、すすの生成に対する断熱火炎温度の影響と、濃度の影響の相対的な違いや[17,18]、燃料の熱分解領域を含む燃焼反応領域の構造変化が、すすの生成に大きな影響を及ぼすこと[19]などを、対向噴流拡散火炎を用いて明らかにしている。また、レーザを用いたPAHの広帯域LIFと、すすのレーザミョ散乱の同時計測を行った研究[20]などもあるが、いずれも、すすの生成挙動の解明が主な目的であり、PAH生成挙動の詳細は検討されていない。対向噴流中に形成される拡散火炎からのPAH生成挙動について詳しく述べた研究は極めて少なく、Vincitoreらによ

る数例が報告されているのみである[21-23]。実用燃焼器気相非予混合燃焼の広い領域に適用できる火炎モデルとして、laminar diffusion flamelet (LDF)[24]が挙げられる。この火炎モデルが適用可能な燃焼条件においては、理論混合分率( $Z_{st}$ )と、Scalar Dissipation Rate (スカラー散逸速度)によって、局所的な拡散火炎の状態を把握することができる。特に、対向噴流拡散火炎は、火炎モデルの根幹をなす $Z_{st}$ およびスカラー散逸速度を、容易かつ厳密に調節が可能であるという大きな特徴を持つ。このことから、消炎限界の定量化や、多孔板乱流に起因する火炎の変動と火炎構造の変化との関係などが、 $Z_{st}$ をパラメータとした対向噴流拡散火炎を用いて実験的に調べられている[25-27]。また、すすの生成に関する研究においても、 $Z_{st}$ の変化が生成挙動に与える影響について系統的に調べられている[19,20,28]。したがって、LDFモデルに基づき、 $Z_{st}$ 、スカラー散逸速度(本研究では直接的に制御するパラメータは平均流の速度勾配： $a$ )、酸化剤および燃料気体の希釈に基づく反応物質と希釈剤とのモル量論比(Fuel/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)などの、拡散火炎制御パラメータを広い範囲で変化させ、対向噴流拡散火炎から生成されるPAHの生成挙動を詳しく調べることににより、実験レベルでの拡散燃焼の高度な制御につながる基礎知見を得ることが期待できる。

以上の背景から、本研究では対向噴流拡散火炎のPAH生成挙動を、実験的に検討することを主な目的とし、特に、理論混合分率(巨視的火炎構造)、モル量論比(理論断熱火炎温度)、および平均流の速度勾配(スカラー散逸速度)の変化がPAH生成挙動に及ぼす影響を、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を用いた詳細な測定分析によって明らかにする。

## 2. 実験装置および方法

図1、図2に、それぞれバーナ部およびGC-MS測定系の概略を示す。バーナは同軸上に配置された同一の構造を持つ二つの縮流ノズルによって構成されており、ノズル出口内径は15 mmである。上側バーナからは酸化剤を、下側バーナからは燃料を噴出する。燃料と周囲空気との二次的な反応を防ぐため、バーナは閉鎖型の燃焼室(250×250×195 mm)に設置され、実験に際しては燃焼室内に純窒素が定常的に供給される。本研究では、酸化剤として酸素-窒素(O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)混合気を、燃料としてメタン-窒素(CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>)およびプロパン-窒素(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-N<sub>2</sub>)混合気を用いた。酸化剤流および燃料流の質量流量、酸化剤流酸素質量分率、燃料流燃料質量分率は、マスフローコントローラ(Brooks 5850E/5851E:誤差±0.5%)を用いてそれぞれ独立に調整される。したがって、バーナ出口における主流流速、理論混合分率、モル量論比は、それぞれ任意に調節が可能である。なお全ての実験条件において、酸化剤側バーナ出口断面平均流速 $U_0$  (m/s)および燃料側バーナ出口断面平均流速 $U_f$  (m/s)は等しく0.4 m/sに設定して実験を行った。バーナ出

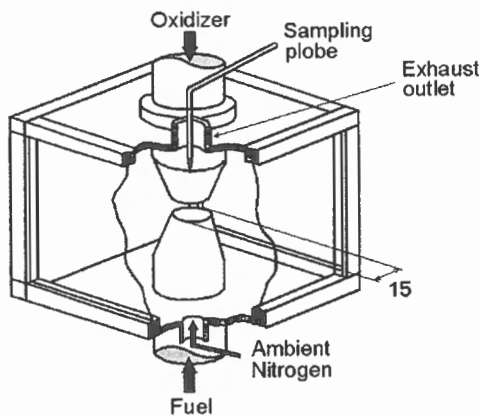


Fig. 1. Schematic illustration of the combustion chamber and the counter flow burner section.

口間距離  $H$  (mm) は可変であり,  $U_o$ ,  $U_f$  を一定に保ったまま平均流速勾配  $a = (U_o + U_f)/H$  ( $s^{-1}$ ) を調節することが可能である.  $Z_{st}$  は次式で定義される[24]

$$Z_{st} = (1 + \nu Y_f / Y_o)^{-1} \quad (1)$$

$\nu$  は量論酸素-燃料質量比,  $Y_f$  は燃料流の燃料質量分率,  $Y_o$  は酸化剤流の酸素質量分率を表す. 一般に拡散火炎に対して Flame sheet モデルが適用可能な条件, すなわち反応物質の拡散係数を一定と仮定し, 化学反応速度が反応物質の輸送速度より著しく大きい条件 ( $Da \gg 1$ ) の場合, 断熱火炎温度は化学平衡論に基づき, モル量論比により一意的に決定される[19]. したがって本研究では,  $Z_{st}$  を変化させる際, モル量論比を一定に保つことにより, 理論的な断熱火炎温度を一定として実験を行う. メタン火炎においては  $CH_4/O_2/N_2$  を 1/2/8.5 および 1/2/9.5 の二通りの条件に設定した. またプロパン火炎においては,  $C_3H_8/O_2/N_2$  を 1/5/8.5 および 1/5/9.5 の二通りの条件に設定した. 本実験で計測を行った  $Z_{st}$  およびモル量論比の設定値を表 1 に示す. なお, 100% メタン/空気拡散火炎では  $CH_4/O_2/N_2$  は 1/2/7.52 であり, 100% プロパン/空気拡散火炎では  $C_3H_8/O_2/N_2$  は 1/5/18.8 である.

図 3 に混合分率空間における対向噴流拡散火炎の火炎位置  $Z_{st}$  とよどみ面位置  $Z_{stg}$  の関係を示す. 拡散火炎構造の理論解析から, 拡散火炎が燃料流中に形成される条件は次式で表される[20,28,29]

$$Z_{st} > \left[ \left( \sqrt{Le_f} / \sqrt{Le_o} \right) + 1 \right]^2 \quad (2)$$

$Le_o$  は酸化剤流初期濃度における酸素のルイス数,  $Le_f$  は燃料流初期濃度における燃料のルイス数である. ここで, (2) 式の右辺が  $Z_{st}$  と等しい場合, 火炎はよどみ面と一致することから, (2) 式の右辺は, 混合分率空間におけるよどみ面の位置  $Z_{stg}$  を表すと考えられる. したがって, 混合分率空間におけるよどみ面の位置は次式により決定される.

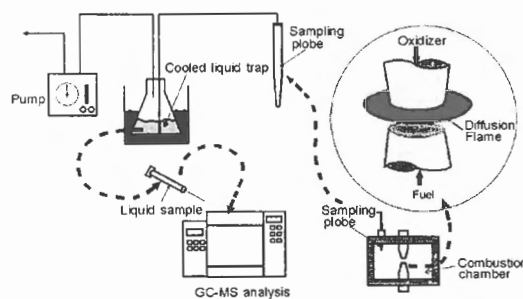


Fig. 2. GC-MS diagnostics used in the present study.

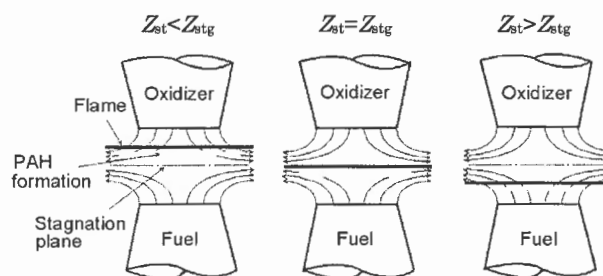


Fig. 3. Schematic illustration of the variation of flame position in counterflow nonpremixed flames.

$$Z_{stg} = Z_{st} \left[ \left( \sqrt{Le_f} / \sqrt{Le_o} \right) + 1 \right]^2 \quad (3)$$

対向噴流拡散火炎の火炎とよどみ面の位置の関係は,  $Z_{st}$  と  $Z_{stg}$  により, (a) 火炎が酸化剤流中に形成される場合 ( $Z_{st} < Z_{stg}$ ), (b) 火炎が燃料流中に形成される場合 ( $Z_{st} > Z_{stg}$ ), および (c) 火炎がよどみ面に形成される場合 ( $Z_{st} = Z_{stg}$ ) の三通りの条件に分けることができる. 表 2 に本研究で実験を行った全条件における  $Z_{stg}$  の値を示す. 表より, 本研究のメタン火炎では  $Z_{st} = 0.6$  および  $0.7$ , プロパン火炎では  $Z_{st} = 0.5$  および  $0.6$  の場合に火炎が燃料流中に形成され, それ以外の条件では, 火炎は酸化剤流中に形成される.

火炎から生成された PAH 類の分析と定量には, GC-MS を用いた. 対向噴流拡散火炎は, 流れ場の外乱に対して極めて不安定な性質を有することから, 本研究では火炎帯からの直接採取は行わず, 燃焼室排出口 (火炎帯からの距離およそ 70 mm 程度) から排出される燃焼ガスを採取, 分析することとした. したがって, 本研究の実験結果は, 拡散火炎から生成される PAH 類の燃焼後領域での特性を示すものである. 生成された PAH 類を含む燃焼ガスは, 1.3 mm のオリフィス内径を持つ非加熱, 非冷却の石英ガラスプローブを用いて, 燃焼室排出口より毎分 0.50 L の体積流量で吸引される. 吸引された燃焼ガスはテフロン製配管を経て直ちに  $0^\circ C$  に水冷された 100 ml の純水による液体トラップを通過し, PAH 類が液体捕集される. 本研究の PAH 捕集の基本的な手法は Hatanaka らの実験と同様である[30]. この採取法による, 燃焼生成ガスの燃焼領域から

Table 1. Experimental conditions of the stoichiometric mixture fraction, the molar stoichiometry, and the mass fraction of the reactants in the initial flow.

Fuel	Fuel/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Z <sub>st</sub>	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
CH <sub>4</sub>	1/2/8.5	Y <sub>o</sub>	0.2237	0.2516	0.2876	0.3352	0.4030	0.5040	0.6710
		Y <sub>f</sub>	0.5020	0.2516	0.1676	0.1259	0.1005	0.0838	0.0719
	1/2/9.5	Y <sub>o</sub>	0.2055	0.2312	0.2642	0.3085	0.3700	0.4620	0.6160
		Y <sub>f</sub>	0.4620	0.2312	0.1542	0.1155	0.0925	0.0771	0.0661
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1/5/8.5	Y <sub>o</sub>	0.4025	0.4528	0.5177	0.6036	0.7245	0.9060	
		Y <sub>f</sub>	0.9900	0.4965	0.3310	0.2487	0.1990	0.1658	
	1/5/9.5	Y <sub>o</sub>	0.3785	0.4255	0.4865	0.5675	0.6786	0.8530	
		Y <sub>f</sub>	0.9300	0.4680	0.3120	0.2340	0.1880	0.1558	

Table 2. Estimated location of the stagnation point in the mixture fraction space.

Fuel	Fuel/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Z <sub>st</sub>	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
CH <sub>4</sub>	1/2/8.5	Z <sub>stg</sub>	0.514	0.516	0.515	0.514	0.513	0.512	0.512
	1/2/9.5	Z <sub>stg</sub>	0.515	0.516	0.515	0.514	0.513	0.512	0.511
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1/5/8.5	Z <sub>stg</sub>	0.581	0.500	0.474	0.464	0.454	0.450	
	1/5/9.5	Z <sub>stg</sub>	0.571	0.496	0.471	0.459	0.453	0.448	

Table 3. Species quantified.

Species	Molecular weight	Quantification method
Phenylacetylene	102	IC
Styrene	104	IC
Indene	116	IC
Naphthalene	128	SI
Methylnaphthalene	130	IC
Biphenylene	152	IC
Biphenyl	154	IC
Acenaphthylene	152	SI
Acenaphthene	154	SI
Fluorene	166	SI
Phenanthrene	178	SI
Anthracene	178	SI

IC: Using total ionization cross-section method

SI: Using calibration standards of PAH

液体トラップまでの移動時間は、およそ 0.3 s 程度である。全ての実験条件において、6L の燃焼ガスを連続的に吸引し、PAH 類の採取を行った。PAH の分析に用いた GC-MS 装置は Agilent 5973 N/6890 であり、GC キャピラリカラムには HP5-MS (0.25 mm × 0.25 μm × 30 m) を使用した。試料の分析は、サンプルを含む水溶液 5 μL (抽出前処理無し) を、マイクロシリンジを用いて GC-MS 装置に直接注入分析するバッチ手法により行った。GC-MS により分離検出された PAH は、分離質量スペクトルを MS ライブラリ (NIST 98:128,000 species) と比較照合することにより化学種を特定した。

本研究で用いた GC-MS では、分子量 50~300u の PAH を検出することが可能であり、実験結果からは 12 種類の PAH が特定された (表 3)。PAH の定量化は、質量スペクト

ル信号のピーク面積を算出する手法で行った。ナフタレン、アセナフティレン、アセナフテン、フルオレン、フェナンスレン、アンスラセンの 6 種類の化学種については、標準 PAH 混合試料 (EPA610 PAH Mix) を用いてあらかじめ各物質のスペクトル信号の検定を行い、サンプルのスペクトル信号との面積比より定量値を算出した。フェニルアセチレン、スチレン、インデン、ピフェニレン、ピフェニル、メチルナフタレンについては、total ionization cross-section 法 [31] を用いて、ナフタレンのスペクトル信号の検定結果を基準値として、相対的に定量化を行った。任意の実験条件における対向噴流火炎の火炎温度は、CHEMKIN・パッケージの向噴流拡散火炎計算コード OPPDIF[32] を用いて数値計算により算出した。化学反応機構には GRI-Mech 3.0[33] を用いた。また化学平衡論に基づいた理論断熱火炎温度は、同じく CHEMKIN・パッケージの平衡計算コード EQUIL[34] を用いて算出した。その際、化学反応機構には Marinov らの詳細反応機構[35] を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1. 火炎構造の変化と総合的な PAH 生成挙動の関係

本研究では議論を簡便にするため、メタン火炎、プロパン火炎とも、平均流速速度勾配とモル量論比の組合せを、三種類に設定し実験を行った (条件 A~C)。表 4 に各設定条件を示す。表中には、各条件における断熱火炎温度 T<sub>ad</sub> の計算値および火炎帯の最高温度 T<sub>flame</sub> の計算値も併せて示した。条件 A は平均流速速度勾配 a = 40 s<sup>-1</sup>、希釈剤 N<sub>2</sub> のモル量論比が 8.5 の実験条件を表す。条件 B は a = 80 s<sup>-1</sup>、N<sub>2</sub> のモル量論比が 8.5 の実験条件を表す。したがって、条件 B は条件 A と比較して、モル量論比における希釈量は等しく、平均流速速度勾配が大きい条件である。条件 C は a = 40

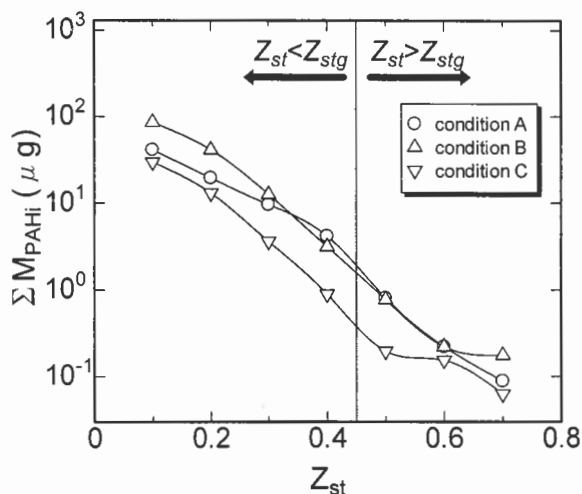
Table 4. Experimental conditions of the bulk velocity gradient and the molar stoichiometry.

Fuel	Condition	N <sub>2</sub> in molar Stoichiometry	a(s <sup>-1</sup> )	T <sub>ad</sub> (K)	T <sub>flame</sub> (K)
CH <sub>4</sub>	A	8.5	40	2131	1877~1899
	B	8.5	80	2131	1831~1867
	C	9.5	40	2032	1781~1818
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	A	8.5	40	2708	2462~2514
	B	8.5	80	2708	2413~2452
	C	9.5	40	2666	2412~2447

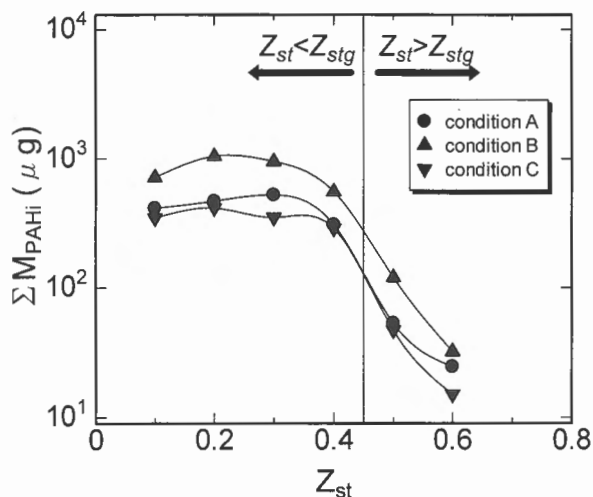
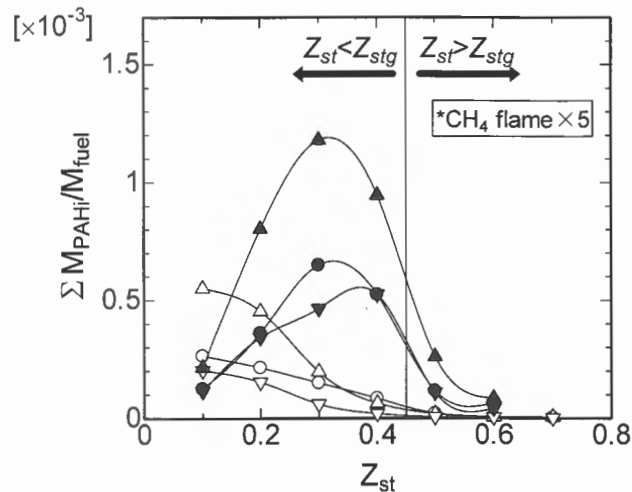
s<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> のモル量論比が 9.5 の条件を表す. 条件 C は条件 A と比較して, 平均流速速度勾配が等しく, モル量論比における希釈量が大きい実験条件である. 表に示されているように, 平均流速速度勾配の増大と, モル量論比における希釈量の増大は, それぞれ火炎温度を低下させる. 条件 A と比較して, 条件 B では, 速度勾配の増大によるスカラー量の輸送現象への流体力学的な影響で火炎温度が低下し, 一方条件 C では, 希釈量の増大による断熱火炎温度の低下によって火炎温度が低下すると考えられる.

図 4 に, メタン火炎についてサンプルガス 6 L より検出された 12 種類の PAH の総量の測定結果を示す. 図中, 縦軸は PAH 総量  $\Sigma M_{PAHi}$  を, 横軸は  $Z_{st}$  を表す. 図より, メタン火炎の場合, 燃焼ガスに含まれる PAH 総量は,  $Z_{st}$  の増加に伴い単調に減少することがわかる. 表 1 に示されているように,  $Z_{st}$  を大きく設定するためには,  $Y_f$  を減少させなければならない. したがって, 前述の  $Z_{st}$  の増加に伴う PAH 総量の減少は, 反応帯に供給される燃料の絶対量の低下が一つの原因となっている可能性がある. しかし, PAH 総量の減少の割合は, 表 1 に示された  $Z_{st}$  の増加に対する  $Y_f$  の減少と比較して定量的に大きく,  $Y_f$  の減少以外の要因が同時に影響していると考えられる. 特に,  $Z_{st} > 0.5$ , すなわち火炎が燃料流側に形成される条件では, 生成された PAH の総量は  $Z_{st} = 0.1$  の場合と比較して 1/1000 以下となっている. したがって,  $Z_{st} > 0.5$  の条件では, メタンを燃料とする拡散火炎の PAH 生成は著しく抑制されると考えられる. このような,  $Z_{st} > 0.5$  における顕著な PAH 生成抑制の一因として, 火炎構造変化に伴う, 物質の輸送方向と火炎位置の関係の変化が考えられる. 本研究におけるメタン火炎の  $Z_{st} > 0.5$  は, 火炎が燃料流中に形成される条件である. これは Kang らが拡散火炎のすす生成に関して提唱した, Soot formation-oxidation flame (すす生成-酸化火炎) の条件に相当する[20]. この考え方が適用できるとすれば, 火炎が燃料流側に形成されていることから, 火炎面に対して燃料側で生成される PAH は火炎帯に輸送され, 高温領域での酸化分解が促進し, 結果的に系外に排出される PAH の量が著しく低下することが考えられる. したがって, 本実験結果の解釈における, この考え方の妥当性は高い.

次に, 平均流速速度勾配変化の影響については,  $Z_{st} = 0.4 \sim 0.6$  の領域を除いて, 条件 B の各  $Z_{st}$  における PAH 総量

Fig. 4. Total PAH for CH<sub>4</sub> flames in terms of  $Z_{st}$ .

が, 条件 A の場合と比較して, 全般に大きな値となっている. すなわち, 平均流速速度勾配の増大によって PAH 生成量が増大している. なお,  $Z_{st} = 0.4 \sim 0.6$  においては, 後述するメタン火炎において最も生成が顕著であったナフタレンの生成量が, 他の物質と比較して, 数倍~数千倍と非常に多量であったことから, ナフタレンの GC-MS 測定誤差が, PAH 生成総量の結果に大きな影響を与えたと考えられる. しかしながら, その他の各物質に関しては条件 B の場合の生成量が, 条件 A の場合よりも  $Z_{st}$  の全域において大きいことを確認しており, 一般的に条件 B は, 条件 A と比較して, PAH の生成を増大させると考えられる. 一方, モル量論比における希釈量の変化の影響については, 条件 C の各  $Z_{st}$  における PAH 総量が, 条件 A と比較して, およそ 30~60% 程度減少していることから, モル量論比における希釈量の増大は, PAH 生成量を減少させると考えられる. 拡散火炎において, 平均流速速度勾配の増大により PAH の生成量が増大するという現象は, LDF モデルを用いることで矛盾無く説明が可能である. 本実験における条件 B の火炎は, 条件 A と比較して主流流速は等しく, バーナ出口間距離を小さくすることで, 平均流速速度勾配を増加させているしたがって, 条件 A と条件 B において, 拡散火炎の火炎近傍拡散領域に供給される反応物質の初期総量は等しい. LDF モデルでは, 拡散領域 (または火炎面) に垂直な方向の速度勾配の増加は, 火炎近傍拡散領域厚さを減少させ, 濃度勾配を大きくする物理的意味を持つことから, 火炎帯に対する拡散による反応物質の輸送速度を増大させ, 火炎帯における反応物質の消費量の増大を引き起こす. その結果, 初期の PAH 生成 (低分子量: 1~2 環) に重要な役割を果たす C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> などの炭化水素燃焼中間生成物質の生成が顕著になる. この傾向は詳細化学反応機構を考慮した, OPPDIF による燃焼中間生成物の数値計算結果においても確かめられている. したがって, 平均流速速度勾配の増大に伴う中間生成物質生成量の増大が, 結果的に PAH 生成量

Fig. 5. Total PAH for  $C_3H_8$  flames in terms of  $Z_{st}$ .Fig. 6.  $\Sigma M_{PAH}/M_{fuel}$  in terms of  $Z_{st}$ .

を増大させているものと考えられる。

ここで、前述の通り、対向噴流拡散火炎の平均流速勾配を増大させると火炎温度は低下する。一般に火炎温度の低下は、炭化水素燃料の熱分解過程を抑制するため、PAH (すすも含む) の生成量を低下させると考えられているが、本研究では火炎温度の低下による PAH 生成量の抑制効果よりも、燃焼中間生成物の生成量の増大の影響が定量的に大きいものと考えられる。一方、モル量論比における希釈量の増大による PAH の生成量の低下は、火炎温度の低下と燃焼反応領域に供給される反応物質の絶対量の低下に起因していると考えられる。表 2 に示されているように、メタン火炎においては、各  $Z_{st}$  において反応領域に供給される燃料の絶対量が、条件 A と比較して条件 C では約 10% ほど少ない。実際に測定された PAH 総量の低下は、30~60% 程度であったことから、この差が、供給燃料絶対量の低下以外の要因による寄与分とみなすことができる。

図 5 に、プロパン火炎の PAH 総量の測定結果を示す。図より、プロパン火炎においても、燃焼ガスに含まれる PAH 総量は、全体的に  $Z_{st}$  の増加に伴い減少することがわかる。しかし、メタン火炎の場合と異なり、プロパン火炎の場合、 $Z_{st} < 0.3$  では  $Z_{st}$  の変化に対する PAH 総量の変化量は小さく、また  $Z_{st} = 0.2 \sim 0.3$  付近で極大となっている。対向噴流中に形成されるプロパン拡散火炎の PAH の広帯域 LIF 計測を行った Kang らの研究結果において、定性的に同様な傾向が確認されている[20]。それによると、 $Z_{st}$  が比較的小さい条件において、 $Z_{st}$  の変化に伴う PAH の LIF 蛍光強度変化は比較的小さいが、 $Z_{st}$  が大きい領域では、 $Z_{st}$  の増加に伴う LIF 蛍光強度の低下が顕著になるという結果が得られており、本研究における PAH 総量と  $Z_{st}$  の関係と類似している。したがって、プロパン火炎において測定された PAH 総量と  $Z_{st}$  の関係は、メタン火炎の場合と異なり、プロパン火炎特有の性質である可能性がある。さらに、図に示されているように、プロパン火炎の場合、火炎が燃料

流中に形成される  $Z_{st} > 0.4$  の条件においても、PAH 生成量の低下率はメタン火炎の場合のそれと比較して小さく、顕著な PAH の生成がみられる。このことは、火炎が、すす生成-酸化火炎に準ずる条件であっても、PAH 生成の絶対量が著しく大きい場合には、火炎構造に起因した燃焼領域外への PAH 排出抑制の効果に限界があることを示している。すなわち、メタン火炎とプロパン火炎の  $Z_{st}$  変化に対する PAH 生成挙動の違いは、拡散火炎の PAH 生成過程において、燃料化学種の違いが PAH 類の生成排出過程に大きな影響を及ぼしていることを示すものと考えられる。一方、平均流速勾配とモル量論比における希釈量の変化が PAH の生成に与える影響については、プロパン火炎もメタン火炎の場合と同様に同様の傾向を示している。図 5 に示されているように、プロパン火炎の場合、条件 B の火炎では条件 A の火炎と比較して、 $Z_{st}$  の全域にわたり PAH 総量がおよそ 2 倍以上となっており、また、条件 C の場合には各  $Z_{st}$  において、検出された PAH 総量が、常に条件 A および条件 B より小さい値となっている。すなわち、プロパン火炎においても、平均流速勾配の増大が PAH の生成を促進し、モル量論比における希釈量の増大が PAH の生成を抑制することが明らかとなった。したがって、この特性は、燃料化学種を問わず、拡散火炎に特有な性質であると考えられる。

図 6 に、各実験条件において測定された PAH 総量と、燃焼ガス採取時間内に供給された燃料の総質量との比を示す。この比の物理的な意味は、燃料供給量に対する PAH 生成の巨視的な生成率である。図中、縦軸は  $\Sigma M_{PAH}/M_{fuel}$  を、横軸は  $Z_{st}$  をそれぞれ表す。なお、メタン火炎については、結果の 5 倍の値をプロットしている。図より、メタン火炎については条件 A~C のいずれの場合においても、 $Z_{st}$  の増加に伴って、 $\Sigma M_{PAH}/M_{fuel}$  が低下していることがわかる。表 2 に示したように、 $Z_{st}$  が大きい条件では、供給される燃料の絶対量が低下しているが、仮に、PAH の生成率

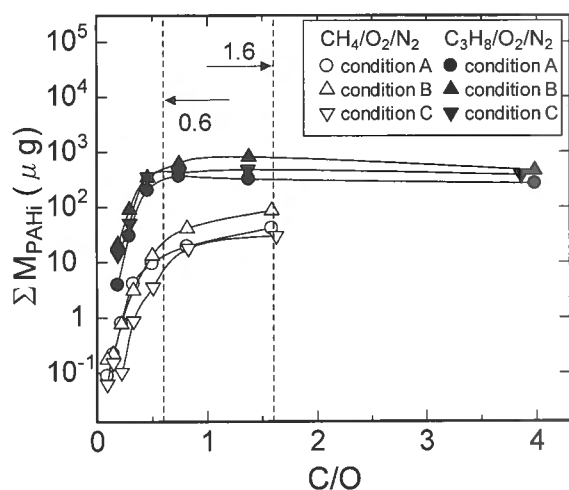


Fig. 7. Total PAH in terms of C/O ratio.

が一定であれば、 $\Sigma M_{PAHi}/M_{fuel}$  は一定となるはずであり、したがってこの値が低下するということは、 $Z_{st}$  の増加に伴い、PAH の生成率が低下していると考えられる。つまり図 4 でみられた、 $Z_{st}$  の増加に伴う PAH 生成総量の低下は、PAH 生成率の低下によって引き起こされたものと考えられる。平均流速速度勾配変化の影響に関しては、条件 B の結果が、 $Z_{st}$  の全域にわたって条件 A より大きな値となっている。すでに述べたように、条件 B と条件 A では供給される反応物質の絶対量は等しいことから、このことは、平均流速速度勾配が大きい場合に、PAH 生成率が增加していることを示しており、これによって PAH 生成の絶対量が増大するものと考えられる。一方、モル量論比における希釈量の変化の影響については、条件 A と条件 C の結果の比較より、任意の  $Z_{st}$  における  $\Sigma M_{PAHi}/M_{fuel}$  の定量的な差が非常に小さいことが明らかとなった。したがって、本実験範囲では、モル量論比における希釈量の違いによる PAH 生成率の変化は定量的に小さく、PAH 生成絶対量の変化は、基本的に供給される反応物質の絶対量の違いに起因していると考えられる。

プロパン火炎の結果については、条件 A～C のいずれの条件においても、 $Z_{st} = 0.3$  程度において極大の傾向を示している。これは、図 5 に示された PAH 総量の測定結果に関しても同様な傾向があることから、プロパン火炎の場合もメタン火炎と同様、 $Z_{st}$  の変化、すなわち火炎構造の変化に伴って総括的な PAH 生成率に変化し、それに伴って PAH 絶対生成量が変化していると考えられる。平均流速速度勾配の変化、およびモル量論比における希釈量の変化に関しては、それぞれ条件 A と条件 B、および条件 A と条件 C との結果の比較から、定性的にメタン火炎の場合と同様の傾向があることが確認できる。したがって、燃料化学種の違いによらず、拡散火炎においては、平均流速速度勾配の増加は PAH 生成率を増大し、PAH 生成の絶対量が増加するが、モル量論比における希釈量の変化が PAH 生成率に与

える影響は小さく、PAH 生成量の変化は、主に供給される反応物質の絶対量の変化が主因となると考えられる。

次に、予混合火炎のすす生成に関する重要なパラメータである C/O 比が、拡散火炎の PAH 生成挙動に与える影響について検討する。過去の研究で述べられているように [19]、拡散火炎の場合、反応物質の混合と燃焼反応が空間的に同じ領域で起きているため、反応領域内で局所的に C/O は変化する。したがって、拡散火炎においては反応流中の反応物質初期濃度に基づいた C/O の影響を、予混合火炎のそれと比較することは適当ではない。しかしながら、反応領域に供給される炭素原子量と酸素原子量の比を知ることは、反応機構の解明を念頭に置き PAH の生成挙動を調べる上で重要な情報と考えられ、検討が必要である。

図 7 に、燃焼ガスより測定された PAH 総量と、酸化剤流中酸素および燃料流中燃料物質の初期濃度より求められた C/O との関係を示す。図中、縦軸は PAH 総量を、横軸は C/O を表す。図より、 $C/O < 1.6$  においては、メタン火炎、プロパン火炎ともに、PAH の生成量が C/O の増加に伴い単調に増加することがわかる。しかしながら、 $C/O > 1.6$  の領域においては、プロパン火炎の結果にみられるように、PAH の生成量はほとんど変化せず、むしろ減少する傾向となることがわかった。この結果は、アセチレン予混合火炎における PAH の生成挙動と C/O の関係の理論的な予測結果 [36] とよく一致している。一方、すすの生成に関する予混合火炎の研究では、一般に  $C/O \approx 0.6$  程度がすすの生成の限界であり、C/O がそれより小さい場合すすの生成はみられないことが明らかとされているが、本研究の結果においては、C/O が 0.6 より遥かに小さい領域でも PAH の生成がみられることが明らかとなった。前述の通り、拡散火炎では局所の C/O が変化するから、単純に予混合火炎の結果と比較することはできないが、対向噴流拡散火炎を用いた本実験の場合でも、 $C/O < 0.6$  では、輝炎が確認されるような顕著なすすの生成はみられなかった。したがって、拡散火炎において、PAH 生成総量とすす生成量に単純な相関が存在する可能性については、今後さらに詳しい検討が必要と考えられる。

### 3.2. PAH 生成挙動の詳細な検討

図 8 にメタン火炎の条件 A における、各 PAH の定量結果を示す。図中の縦軸は、各 PAH の検出量  $M_{PAHi}$  ( $\mu g$ ) を、横軸は  $Z_{st}$  をそれぞれ示す。メタン火炎では全ての実験条件においてナフタレンが最も生成量の多い物質であり、アセナフティレンがそれに次いで生成量の多い物質であった。前節の PAH 生成量と  $Z_{st}$  の関係から予測できるように、ほとんどの PAH 物質について、 $Z_{st}$  の増加に伴い生成量が減少する傾向があることが確認された。しかしながら、各 PAH の生成量変化の  $Z_{st}$  に対する定量的な依存性は、化学種によって異なっている。特に、メタン火炎の場合、フルオレンとフェナンスレンの生成量の、 $Z_{st}$  に対する依存性は、他の PAH と比較して小さい。このことは、これらの物質

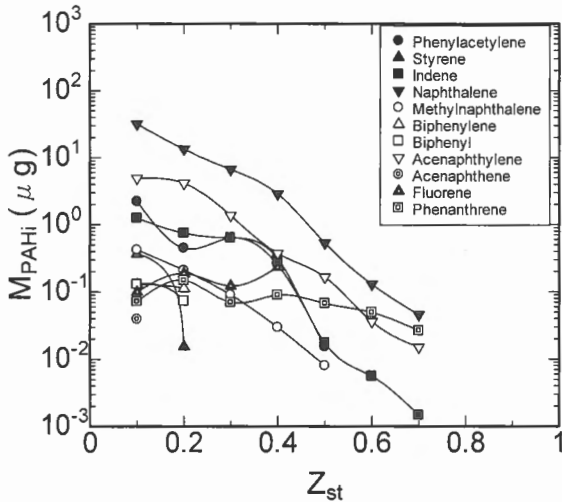


Fig. 8. Mass of PAHi for CH<sub>4</sub> flames in terms of  $Z_{st}$  with condition A.

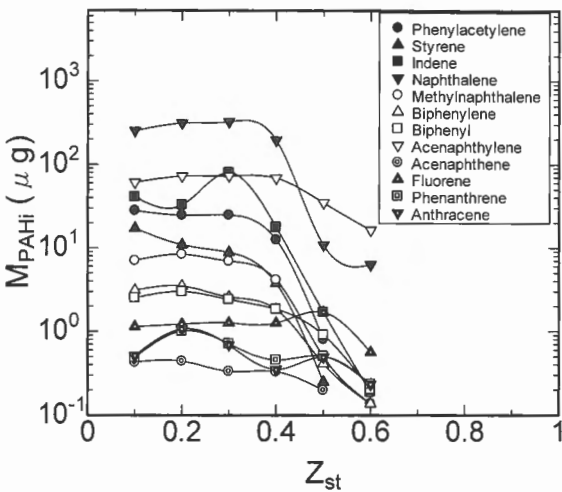


Fig. 9. Mass of PAHi for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> flames in terms of  $Z_{st}$  with condition A.

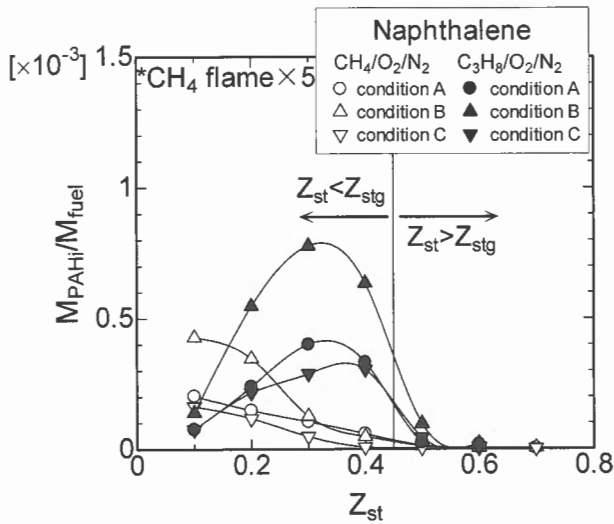
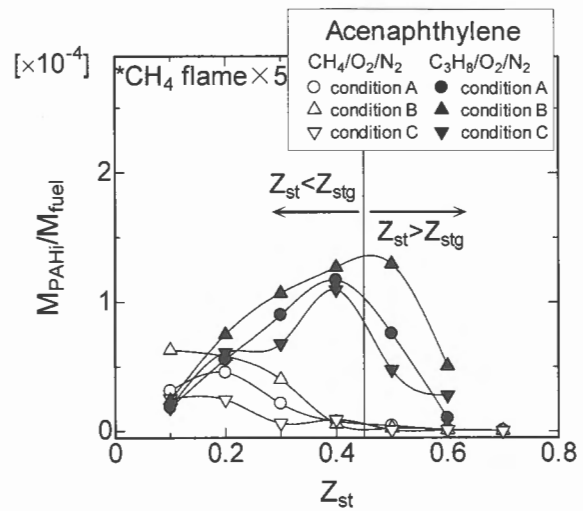
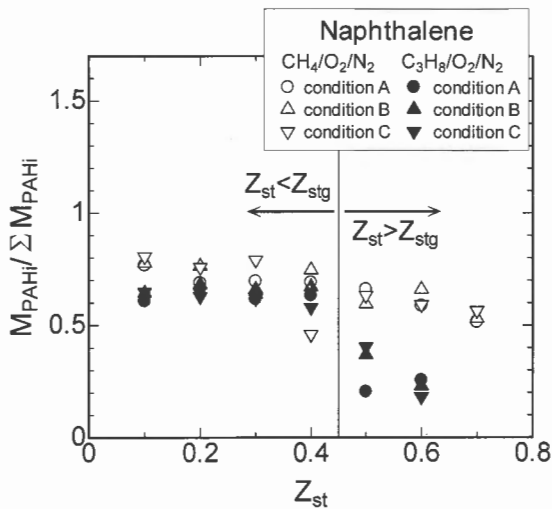
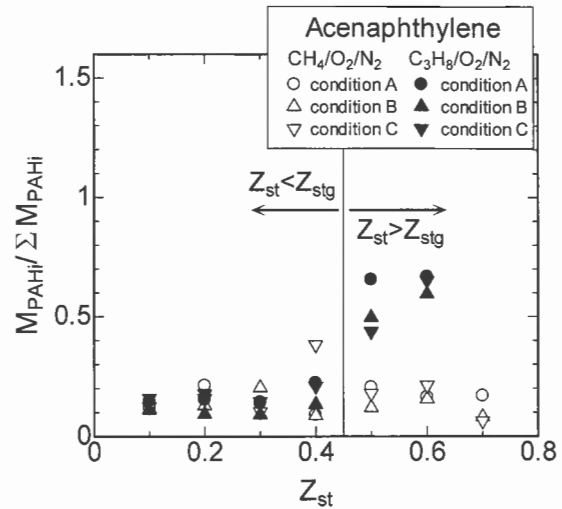
の生成経路が、他の PAH 類とは異なっている可能性を指摘するものである。ここで、平均流速勾配変化の影響、およびモル量論比変化の影響については図示していないが、条件 B および条件 C の火炎についても、ナフタレンおよびアセナフティレンが生成量の多い物質であり、また、各 PAH の生成量と  $Z_{st}$  との間には、条件 A と定性的に同様の関係があることが確かめられている。したがって、平均流速勾配、モル量論比などのパラメータを変化させても、各 PAH 類の生成に関わる化学反応機構は、基本的に変化しないものと考えられる。

図 9 にプロパン火炎の条件 A における、各 PAH の生成量の測定結果を示す。図より、各 PAH の生成量は、基本的に  $Z_{st}$  の増大に伴って減少する傾向があることがわかる。しかしながら、PAH 生成量変化の  $Z_{st}$  変化に対する依存性は、メタン火炎の場合とは異なっており、 $Z_{st}$  が小さい条件では各 PAH の生成量変化は定量的に小さく、 $Z_{st} > 0.4$  では、その変化量が大きくなることが明らかとなった。さらに詳

細に実験結果をみると、この定性的な傾向は二つのグループに分けることができる。これは、生成量の多いナフタレンとアセナフティレンの実験結果を比較することで、明確にできる。 $Z_{st} < 0.4$  の条件においては、ナフタレンが最も生成量の多い物質であるが、 $Z_{st} > 0.4$  の条件では、生成量変化の  $Z_{st}$  に対する依存性が極めて大きいため、生成量は急激に減少し、この条件における生成量変化の  $Z_{st}$  に対する依存性が比較的弱いアセナフティレンが、ナフタレンに代わって最も生成量の多い物質となっている。ナフタレンと同様に、フェニルアセチレン、スチレン、インデン、メチルナフタレンなどが、 $Z_{st}$  の大きな実験条件において、 $Z_{st}$  の変化に対する生成量変化の依存性が強い傾向を示す一方、アセナフティレンを含む他の PAH は、それらの物質と比較すると、 $Z_{st}$  が大きい条件でも、 $Z_{st}$  の変化に対する生成量の変化の割合が定量的に小さい。これらの実験的な傾向は、条件 B および条件 C のプロパン火炎においても同様であることが確かめられた。したがって、プロパン火炎においては、平均流速勾配やモル量論比における希釈量の変化に対しては、PAH の生成挙動の定性的な傾向は影響を受けないが、 $Z_{st}$  の変化に対しては、生成挙動が二つのグループに分けられることから、これら二つの PAH グループの主たる生成経路が異なっており、火炎構造の変化に伴って、主な PAH の生成に関する支配的な生成経路が変化している可能性が考えられる。PAH 類の詳細な生成挙動についてさらに詳しく検討を行うため、ナフタレンとアセナフティレンの二つの物質の詳細な生成挙動に着目する。これらの物質は、GC-MS を用いた多くの実験的計測において、燃焼条件や燃料化学種を問わず、最も生成量の多い物質であり、PAH を含むすべての生成モデルの多くにおいて、ナフタレンとアセナフティレンを経る生成経路が有力とみなされている[10,12,36]。本研究においてもこの二つの物質が、メタン火炎、プロパン火炎のいずれの場合にも、最も主要な PAH 類であることが確かめられているが、特にプロパン火炎の実験結果において、 $Z_{st}$  の変化による火炎構造変化に伴い、この二つの物質の生成挙動には、異なった傾向があることが明らかとなった。以下、その結果について述べる。

図 10(a) に、各実験条件において測定されたナフタレンの生成量と燃焼ガス採取時間内に反応領域に供給された燃料の総質量との比を示す。図より、メタン火炎の場合、供給燃料量に対するナフタレンの生成率は、 $Z_{st}$  の増加に伴い単調に減少していることがわかる。一方プロパン火炎においては、 $Z_{st} = 0.3$  付近で、生成率が極大値をとる傾向があり、また、メタン火炎、プロパン火炎とも  $Z_{st}$  が大きい条件では、 $M_{PAHi}/M_{fuel}$  は小さい値となり、生成率が低下していることが明らかとなった。すなわち、対向噴流中に形成される拡散火炎では、ナフタレンの生成率は、燃料化学種の違いや、 $Z_{st}$  の変化に伴い変化すると考えられる。また、条件 A と条件 B の実験結果の比較から、メタン火炎、プロパン火炎とも、 $M_{PAHi}/M_{fuel}$  は実験を行った  $Z_{st}$  の全域にわたり



Fig. 10(a). Mass ratio of naphthalene to total fuel in terms of  $Z_{st}$ .Fig. 10(b). Mass ratio of acenaphthylene to total fuel in terms of  $Z_{st}$ .Fig. 11(a). Mass ratio of naphthalene to total PAH in terms of  $Z_{st}$ .Fig. 11(b). Mass ratio of acenaphthylene to total PAH in terms of  $Z_{st}$ .

条件 B の場合の方が大きいことが明らかとなった。前節でも述べたように、条件 A と条件 B では、燃焼ガス採取時間内に供給された燃料の絶対量は等しいことから、平均流速速度勾配の大きい条件の方が、ナフタレンの生成率が大きくなっていると考えられ、これが、平均流速速度勾配の変化に起因するナフタレンの絶対生成量の変化をもたらしていると考えられる。これに対し、条件 A と条件 C の比較では、 $M_{PAHi}/M_{fuel}$  の定量的な差は、メタン火炎、プロパン火炎とも非常に小さい。したがって、本実験条件で設定したモル量論比における希釈量の差では、総括的なナフタレンの生成率には顕著な影響はみられず、条件 A と条件 C で測定された絶対生成量の違いは、主に供給された燃料の絶対量の違いが主因であると考えられる。

図 10(b) に、アセナフティレンの生成率を示す。図より、メタン火炎に関しては、ナフタレンの場合と同様に、 $M_{PAHi}/M_{fuel}$  は  $Z_{st}$  の増加に伴って単調に減少しており、ま

た、平均流速速度勾配やモル量論比における希釈量変化の影響も、ナフタレンの場合と同様である。したがって、メタン火炎におけるアセナフティレンの生成挙動は、前述のナフタレンのそれと定性的に同様であると考えられる。しかしながら、プロパン火炎の場合には、 $Z_{st} > 0.4$  の条件における  $M_{PAHi}/M_{fuel}$  の低下は定量的に小さく、この領域においてもアセナフティレンが比較的高い生成率で生成されていることが明らかとなった。すなわち、プロパン火炎におけるアセナフティレンの生成挙動は、メタン火炎およびプロパン火炎の場合のナフタレン、およびメタン火炎の場合のアセナフティレンとは明確に異なっており、生成に関しての支配的な反応機構が、それらとは異なっていることが、この結果から予測される。

図 11(a), (b) に、各実験条件において測定された PAH 総量に対する、ナフタレンおよびアセナフティレンの質量比をそれぞれ示す。図中、縦軸は各物質の質量比

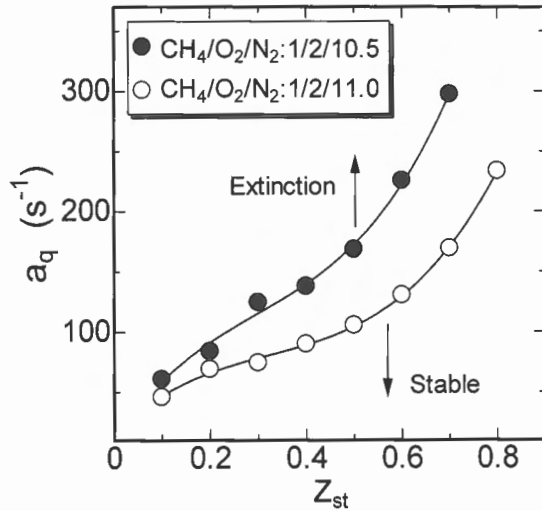


Fig. 12. Extinction limits of laminar counterflow nonpremixed flames from Ref.[27].

$M_{PAHi}/\Sigma M_{PAHi}$  を、横軸は  $Z_{st}$  を表す。図 11(a) より、メタン火炎、プロパン火炎の双方とも、実験を行った  $Z_{st}$  の全域において、各  $Z_{st}$  における条件 A~C の  $M_{PAHi}/\Sigma M_{PAHi}$  の値の差が、定量的に極めて小さいことがわかる。すなわち、平均流速速度勾配の変化や、モル量論比における希釈量の違いは、各  $Z_{st}$  において、PAH 総量に対するナフタレンの相対量に大きな変化を与えていないことがわかる。このことは、言い換えると、特定の  $Z_{st}$  におけるナフタレンの生成について、平均流速速度勾配やモル量論比の違いにより、生成される PAH 総量とともにナフタレンの絶対生成量も変化するものの、ナフタレン生成に関する主要な反応経路については大きな影響を及ぼさないため、相対的な割合はほぼ等しくなるものと考えられる。一方、 $Z_{st}$  変化の影響については、メタン火炎、プロパン火炎とも、 $Z_{st}$  の増加に伴って、PAH 総量に占めるナフタレンの割合は低下する傾向が確認された。特にプロパン火炎では定量的にその傾向が強くなり、 $Z_{st} = 0.6$  におけるナフタレンの質量比は 0.2 程度となっている。これに対しメタン火炎では、ナフタレン質量比の低下率は小さく、実験条件における  $Z_{st}$  の最大値 0.7 においても、PAH 総量に占めるナフタレンの質量比は 0.5 以上となっている。したがって、メタン火炎、プロパン火炎のいずれにおいても、 $Z_{st}$  の変化は、PAH 生成機構を変化させていると考えられ、その結果、ナフタレンの PAH 総量に対する比率が、 $Z_{st}$  の変化とともに変化しており、特にプロパン火炎ではその傾向が顕著となっていると考えられる。また、本研究におけるメタン火炎では、設定した実験条件の違いに関わらず、常にナフタレンがもっとも生成量の多い物質である一方、プロパン火炎については、ナフタレンがもっとも生成量の多い物質である条件は、 $Z_{st}$  が比較的小さい場合に限定されており、 $Z_{st}$  の大きな条件では、ナフタレンの生成は、他の PAH と比較して相対的に抑制されることがわかった。

図 11(b) はアセナフティレンの測定結果である。図より、アセナフティレンの場合においても、メタン火炎、プロパン火炎ともに、各  $Z_{st}$  における条件 A~C の定量的な差は小さいことがわかる。したがって、平均流速速度勾配の違いや、モル量論比における希釈量の違いは、各  $Z_{st}$  における PAH 総量に対するアセナフティレンの質量比には殆ど影響を与えないこと、すなわち特定の  $Z_{st}$  におけるアセナフティレンの生成経路には、顕著な影響を与えないことが明らかとなった。一方、 $Z_{st}$  変化の影響に関しては、特徴的な結果が得られている。図より、メタン火炎の場合、アセナフティレンの PAH 総量に対する相対的な割合は、 $Z_{st}$  によらず 0.2 程度でほぼ一定となっている。これに対して、プロパン火炎の場合、アセナフティレンの PAH 総量に対する質量比は  $Z_{st}$  の増加に伴って増加する傾向を示しており、特に  $Z_{st} > 0.4$  において、この傾向は顕著となる。このことから、プロパン火炎においては  $Z_{st}$  の変化、すなわち火炎構造の変化に伴い、 $Z_{st}$  が小さい条件ではナフタレンの生成が顕著であるが、 $Z_{st}$  が大きい条件では、アセナフティレンの生成が顕著となり、PAH 生成全般に関する生成機構のうち、特定の物質が支配的に生成される反応経路が変化することが明らかとなった。

### 3.3. 火炎安定性と PAH 生成挙動の制御に関する考察

図 12 は、Kitajima らによって他報で報告された、対向噴流中に形成されるメタン-窒素/酸素-窒素層流拡散火炎の消炎限界の測定結果である[27]。図中、縦軸は消炎時の平均流速速度勾配を、横軸は  $Z_{st}$  を表す。また、黒塗りのプロットはモル量論比が 1/2/10.5 の結果を、白抜きのプロットは 1/2/11.0 の結果をそれぞれ示す。

図に示されているように、モル量論比を一定とした場合、 $Z_{st}$  を増大させると消炎時の速度勾配の値は単調に増加する。すなわち、平均流速速度勾配 (或いはスカラー散逸速度) に対する火炎の安定性は、 $Z_{st}$  が大きいほど良好になる。また、モル量論比における希釈量を増大させると、 $Z_{st}$  の全域において、平均流速速度勾配に対する火炎の安定性が低下することがわかる。このような対向噴流層流拡散火炎の安定性の傾向から、LDF モデルが適用できる乱流拡散燃焼場において、PAH の生成を抑制しながら、スカラー散逸速度の変化に対して良好な火炎の安定性を維持し、さらに一定の熱量、すなわち火炎温度を得ることが出来る条件として、一定のモル量論比において、火炎近傍の流れ場の平均的な速度勾配を低く保つ、すなわち火炎付近の平均的なスカラー散逸速度を低く保ち、 $Z_{st}$  の値を大きくするという燃焼条件を挙げることができる。前節までに述べたように、 $Z_{st}$  の大きい条件においては、PAH の生成が著しく抑制されるが、その一方、図 12 に示されているように、拡散火炎はスカラー散逸速度の大きい条件下でも安定に維持できる。火炎温度に関しては、モル量論比と火炎付近のスカラー散逸速度を一定に制御することにより、 $Z_{st}$  によらず理論的に一定とすることができる。さらに、スカラー散逸速度を低く保

つことによって, 3.2節で述べたように燃焼中間生成物の生成も抑制され, 結果的に低分子量の PAH の気相反応による生成を抑制することができる。なお, すすの生成 (soot inception) および成長 (surface growth) 過程については極めて複雑であり, 本研究では考慮していないが, 上記の LDF モデルを念頭においたスカラー散逸速度と PAH 気相生成反応の関係は, 少なくとも, 主に気相化学反応が支配するすす生成過程においては, 同様に適用出来る可能性があると考えられる。

ここで,  $Z_{st}$  を大きくとるためには, 燃料に対する酸素の質量比を大きく設定しなければならないため, 酸化剤流中酸素濃度が高くなってしまふ。したがって, 単純に  $Z_{st}$  を大きくするだけでは, 窒素酸化物の生成が促進されてしまふと考えられるが,  $Z_{st}$  は酸素と燃料の質量比に依存している (I 式参照) ことから, 酸素-燃料質量比を維持したまま, 反応物質自体の絶対量を低下させる, すなわちモル量論比における希釈量を増大させることにより, NO<sub>x</sub> 生成などについても同時に抑制することが可能と考えられる。実用燃焼器内における乱流拡散燃焼は非正常な現象であるため, 燃焼場全体を一定条件に保つことは不可能である。しかしながら, LDF モデルが適用できるような燃焼領域においては, 燃焼器内の流れ場や, 供給燃料, 酸化剤などを制御し, 時空間平均的な燃焼条件を, 上に述べたような状態に近づけることで, 高効率燃焼の維持と PAH やすすなどの燃焼排出物の抑制を高い次元で両立できる燃焼制御を実現できる可能性が考えられる。

#### 4. 結言

対向噴流中に形成される拡散火炎の PAH 生成挙動について, 理論混合分率 (巨視的火炎構造), モル量論比 (理論断熱火炎温度), および平均流速速度勾配 (スカラー散逸速度) の変化が及ぼす影響を実験的に検討した。理論混合分率  $Z_{st}$  を増加すると, PAH 生成は基本的に抑制されるが, その定量的な依存性は, 燃料化学種が異なることと異なることが明らかとなった。また, 生成される化学種によっても, その生成経路の違いに起因して,  $Z_{st}$  の変化に対する依存性が異なる。モル量論比の影響については, 希釈量を増大させると PAH の生成は全般的に抑制されることが明らかとなった。これは, 主に燃料領域に供給される反応物質の絶対量が低下することによると考えられる。平均流速速度勾配変化の影響については, 平均流速速度勾配の増大によって, PAH の生成率が増加し, PAH の生成量が増大することが明らかとなった。生成された PAH のうち, 特に PAH やすすの生成機構を考慮する上で重要であるナフタレンとアセナフティレンの生成挙動の比較から, 特にプロパン火炎においては, この二つの物質が  $Z_{st}$  の変化に対して全く異なる生成挙動を示し, したがって異なった反応経路に依存している可能性が明らかとなった。LDF モデルが適用できる領域で, PAH 生成を抑制しつつ, 高効率燃焼を実現する時空間平均

的燃焼条件として, 平均流速速度勾配 (スカラー散逸速度) の小さい条件において, モル量論比における希釈量と  $Z_{st}$  を大きく設定するように火炎を制御することが, 有力な手法である可能性が明らかとなった。

#### 謝辞

本研究は, NEDO 産業技術研究助成事業 (02B67004 c) の研究助成を受けて遂行されたものである。ここに記して謝意を表す。

#### References

1. Bittner, J. B., and Howard, J. B., *Proc. Combust. Inst.* 18: 1105-1116 (1980).
2. Haynes, B. S., and Wagner, H. G., *Prog. Energy Combust. Sci.* 7: 229-273 (1981).
3. Prado, G., Garo, A., Ko, A., and Sarofim, A., *Proc. Combust. Inst.* 20: 989-996 (1984).
4. Addink, R., and Olie, K., *Environ. Sci. Technol.* 29: 1425-1435 (1995).
5. Frenklach, M., and Warnatz, J., *Combust. Sci. Technol.* 51: 265-283 (1987).
6. Melton, T. R., Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., *Proc. Combust. Inst.* 27: 1631-1637 (1998).
7. D'Anna, A., Violi, A., D'Alessio, A., and Sarofim, A. F., *Combust. Flame* 127: 1995-2003 (2001).
8. Senkan, S. M., and Castaldi, M., *Combust. Flame* 107: 141-150 (1996).
9. Frenklach, M., and Wang, H., *Proc. Combust. Inst.* 23: 1559-1566 (1990).
10. Frenklach, M., and Wang, H., in *Soot Formation in Combustion* (H. Bockhorn, Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 165-192 (1994).
11. Ciajolo, A., D'Anna, A., Barbella, R., Tregrossi, A., and Violi, A., *Proc. Combust. Inst.* 26: 2327-2333 (1996).
12. D'Anna, A., and Violi, A., *Proc. Combust. Inst.* 27: 425-433 (1998).
13. Violi, A., D'Anna, A., and D'Alessio, A., *Chemosphere* 42: 463-471 (2001).
14. D'Alessio, A., D'Anna, A., Minutolo, P., Sgro, L. A., and Violi, A., *Proc. Combust. Inst.* 28: 2547-2554 (2000).
15. Violi, A., Sarofim, A. F., and Truong, T. N., *Combust. Flame* 126: 1506-1515 (2001).
16. Bockhorn, H., *Soot Formation in Combustion*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 222-238 (1994).
17. Axelbaum, R. L., Flower, W. L., and Law, C. K., *Combust. Sci. Technol.* 61: 51-73 (1988).
18. Axelbaum, R. L., Law, C. K., *Proc. Combust. Inst.* 23: 1501-1507 (1990).

19. Du, J., and Axelbaum, R. L., *Combust. Flame* 100: 367-375 (1995).
20. Kang, K. T., Hwang, J. Y., Chung, S. H., and Lee, W., *Combust. Flame* 109: 266-281 (1997).
21. Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., *Combust. Sci. Technol.* 130: 233-246 (1997).
22. Vincitore, A. M., and Senkan, S. M., *Combust. Flame* 114: 259-266 (1998).
23. Olten, N., and Senkan, S. M., *Combust. Flame* 118: 500-507 (1999).
24. Peters, N., *Turbulent Combustion*, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 170-236 (2000).
25. Sung, C. J., Kistler, J. S., Nishioka, M., and Law, C. K., *Combust. Flame* 105: 189-201 (1996).
26. Kitajima, A., Ueda, T., Matsuo, A., and Mizomoto, M., *Proc. Combust. Inst.* 26: 137-143 (1996).
27. Kitajima, A., Torikai, H., Takeuchi, M., and Oya, M., *Combust. Flame*, 137: 93-108 (2004).
28. Kitajima, A., Hatanaka, T., Takeuchi, M., Torikai, T., and Miyadera, T., *submitted to Combust. Flame*.
29. Chung, S. H., and Law, C. K., *Combust. Flame* 52: 59-79 (1983).
30. Hatanaka, T., Imagawa, T., Kitajima, A., and Takeuchi, M., *Organohalogen Compounds* 50: 430-433 (2001).
31. Fitch, W. L., and Sauter, A. D., *Anal. Chem.* 55: 832-835 (1983).
32. Lutz, A. E., Kee, R. J., Grcar, J. F., and Rupley, F. M., *A Fortran Program for Computing Opposed-flow Diffusion Flames*, Sandia National Laboratories Report No. SAND 96-8243, 1996.
33. Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K., Song, S., Gardiner Jr., W. C., Lissianski, V. V., and Qin, Z., *GRI-Mech 3.0*, [http://www.mc.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.mc.berkeley.edu/gri_mech/).
34. Reynolds, W. C., *The STANJAN report*, The Element Potential Method for Chemical Equilibrium Analysis: Implementation in the Interactive Program STANJAN, Department of Mechanical Engineering, Stanford University (1986).
35. Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Vincitore, A. M., Castaldi, M. J., and Senkan, S. M., *Combust. Flame* 114: 194-213 (1998).
36. Violi, A., D'Anna, A., and D'Alessio, A., *Chemical Eng. Science*. 54: 3433-3442 (1999).