

TED Plaza

燃焼器壁面の化学的消炎効果の解明とモデリング



齋木 悠

名古屋工業大学 助教  
工学部 電気・機械工学科  
saiki.yu@nitech.ac.jp

1. はじめに

内燃機関や工業炉をはじめ、燃焼は、壁面に囲まれた状況下で利用されるのが一般的である。特に、燃料の高いエネルギー密度を利用した超小型エネルギー源においては、熱電発電、熱光発電はもとより、燃料電池のための昇温・燃料改質も含め多くの場合に、極めて狭い流路での燃焼反応が必要となる。しかしながら、壁面に近接する火炎は壁の影響を強く受け、火炎の安定性が著しく悪化することが知られており、この壁面の効果、すなわち消炎効果の正確な予測と制御が、種々の燃焼機器における一層の高効率化・小型化に向けて重要視されている (Ju and Maruta, 2011; Dreizler and Bohm, 2015)。

壁面の消炎効果の 1 つは、壁への熱損失に起因する熱的效果であり、例えば、壁面に向かって火炎が伝播する際の壁面熱流束の時系列変化を評価したもの (Poinsot et al., 1993; Boust et al., 2007) や、マイクロ流路における可燃限界および振動火炎などの燃焼不安定の発生について検討したもの (Maruta et al., 2005; Fan et al., 2011) など、多くの基礎的研究が進められてきた。また、排気と吸気間で熱交換をすることにより熱損失を減らし、火炎を安定に保つ超過エンタルピー燃焼により、熱的效果を抑制できることが判っている (Lloyd and Weinberg, 1974)。

一方、図 1 に示すように、壁面の消炎効果には、熱的效果とは別に、気相中の燃焼中間生成物 (ラジカル) が壁面で吸着・再結合反応を起こして消失する化学的消炎効果が存在し得ると言われてきた。しかし、この化学的效果に関しては、実験計測による評価が難しいことから、熱的效果に比べて研究例が少ないのが現状である。Miesse et al. (2004) は、壁面材質に依って、消炎に至る壁面間の距離 (消炎距離) が 10 倍以上変化することを示し、化学的效果の重要性を指摘した。ただし、異なる材質の壁面を用いる際に、バルクの基板を用いているため、壁面の熱伝導率、すなわち熱的境界条件も変化し、2 つの消炎効果を完全には分離できていないことが懸念された。また、消炎距離などの巨視的な情報のみが得られ、壁面近傍における火炎構造の定量情報は乏しく、そのため詳細なラジカル表面反応モデルの構築もされてこなかった。

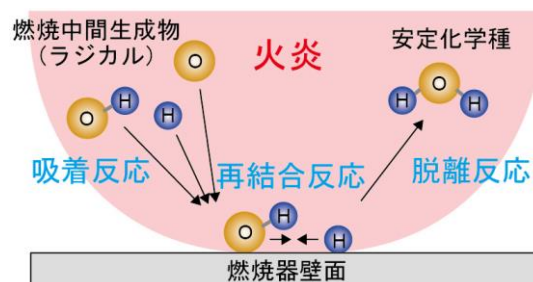


Fig. 1 A schematic of wall chemical quenching effect due to radical adsorption, recombination and desorption.

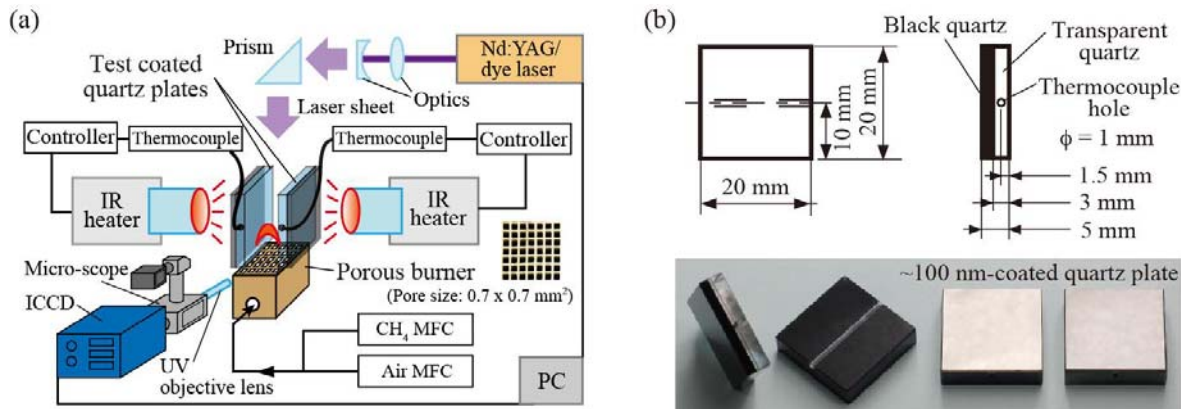


Fig. 2 Experimental setup for a methane-air premixed flame in narrow planar quartz channels: (a) microscopic OH-PLIF setup, and (b) test coated quartz plates.

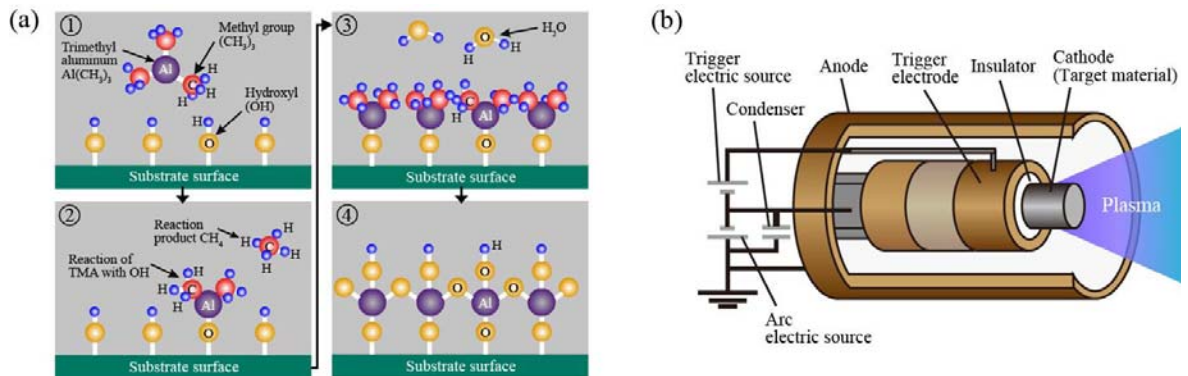


Fig. 3 Principles of thin film deposition techniques: (a) atomic layer deposition, and (b) vacuum arc plasma gun.

これらを踏まえ、著者らは、石英基板表面に異なる材質の薄膜を形成することで、熱的境界条件を精緻に保ちながら、異なる壁面近傍の火炎のラジカル分布を顕微 PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence) により測定し、化学的効果の定量評価を行ってきた (Saiki and Suzuki, 2013; Saiki et al., 2015)。以降では、燃焼テスト装置、異なる壁面での計測結果を示すとともに、詳細素反応機構による数値計算を援用した各壁面でのモデリングの結果について紹介したい。

## 2. 化学的消炎効果の評価・モデリング手法

図 2 に、燃焼テストベンチの概略図および石英基板を示す。薄膜を持つ 2 枚の石英基板 (20×20 mm<sup>2</sup>) を 3mm 間隔で平行に配置し、ポーラスバーナーにより石英板間にメタン・空気平面予混合火炎を形成した。石英板は、黒色石英板を融着した背面から赤外線ヒーターにより加熱される。壁面温度  $T_w$  は、表面から 1.5mm の位置に設けた小孔内で K 型熱電対によりモニターし、ヒーターの出力を調整して所定の温度に保った。

壁面材料には、アルミナ、実用燃焼器で多用されるステンレス (SUS321) およびインコネル (Inconel600) を選択し、石英板表面に蒸着した。アルミナの成膜には、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) を用いた。図 3(a) に示すように、ALD では、トリメチルアルミニウム前駆体および酸化剤である水蒸気を交互に導入し、表面に吸着させることで、1 サイクルに 1 分子層のアルミナ膜を形成し、欠陥の少ない極めて均一な表面が得られる。一方、SUS321 および Inconel600 の薄膜に対しては、真空アークプラズマガンを使用した。真空アークプラズマガンは、図 3(b) の通り、外部のコンデンサに充填させた電荷をカソード電極に放電し、カソード材 (ターゲット材) をプラズマにして基板に飛来・付着させることで、純度・密着性の高い様々な金属の薄膜の形成を可能とする。ここで、本研究では、薄膜の厚みを約 100 nm と極めて薄くすることで、全ての壁面において熱的境界条件を等価とみなせるよう工夫を施した。

Table 1 Radical surface reaction mechanism (Raimondeau et al., 2002).

Adsorption	Recombination & Desorption
1. $\text{CH}_3 + \text{B(s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{(s)}$	5. $\text{CH}_3\text{(s)} + \text{H(s)} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{B(s)}$
2. $\text{H} + \text{B(s)} \rightarrow \text{H(s)}$	6. $2\text{CH}_3\text{(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{B(s)}$
3. $\text{O} + \text{B(s)} \rightarrow \text{O(s)}$	7. $2\text{H(s)} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{B(s)}$
4. $\text{OH} + \text{B(s)} \rightarrow \text{OH(s)}$	8. $2\text{O(s)} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{B(s)}$
(B(s) denotes bare sites.)	9. $\text{H(s)} + \text{OH(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{B(s)}$
	10. $2\text{OH(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O(s)} + \text{B(s)}$

燃焼反応で重要とされる OH ラジカルの分布を、紫外用マイクロ스코プを用いた顕微 PLIF により、異なる壁面近傍において計測した。OH ラジカルの励起光源には色素レーザーを使用し、蛍光は ICCD カメラにより取得した。PLIF 画像の空間解像度は  $4.7 \times 4.7 \mu\text{m}^2$  である。

実験を模擬した平行平板流路内火炎の数値解析には、Fluent12 (ANSYS, Inc.) を用いた。壁面には等温条件を課し、表面反応に由来する質量流束を定義した。気相反応機構は、GRI-mech3.0 をベースとしたモデル (50 化学種, 309 素反応) とした。一方、ラジカル表面反応には、表 1 に示す Raimondeau et al. (2002) が提案した基礎モデルを適用した。このモデルでは、メタン・空気火炎の着火・消炎に強い影響を及ぼす H, O, OH,  $\text{CH}_3$  の吸着とこれらラジカルの再結合による安定化学種 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) の生成・脱離を考慮する。

式 (1) に、Langmuir 型モデル (Masel, 1996) に基づくラジカル種の吸着速度  $W_a$  [1/s] を示す。

$$W_a = \frac{P}{\Gamma \cdot \sqrt{2\pi M R T_w}} \cdot \theta_{B(s)} \cdot S_0 \quad (1)$$

式 (1) において、 $P$ ,  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $\theta_{B(s)}$  および  $S_0$  は、それぞれラジカルの分圧、表面サイト密度、分子量、一般気体定数、空きサイトのサイト分率および初期吸着係数 (表面サイトが全て空いている場合の吸着確率) である。ここで、本研究の燃焼条件において、式 (1) に従うラジカルの吸着速度は最大で  $10^5 \text{ s}^{-1}$  程度である。一方、再結合・脱離の反応速度はアレニウス型の式で記述されるが、遷移状態理論から導かれる前指数因子は  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  と十分大きく、従って本条件における化学的消炎効果は、吸着反応に律速されると考えられる。そこで、本研究では、異なる壁面での吸着速度をモデル化するため、PLIF および計算で取得した壁近傍の OH 分布の比較を通じて、初期吸着係数  $S_0$  を各壁面に対し評価した。

### 3. 実験および数値解析結果

#### 3.1 異なる壁面材質における化学的消炎効果

一例として、図 4 に、顕微 PLIF により取得した、 $T_w = 600, 800$  および  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  における、石英およびステンレス壁面近傍での OH ラジカル分布を示す。図中、壁面の位置は、 $y = 0 \text{ mm}$  に相当する。なお、OH モル分率  $\chi_{\text{OH}}$  は、比較のため最大値  $\chi_{\text{OH,max}}$  で規格化した。最も壁温が低い  $T_w = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  では、2 つの壁面近傍における  $\chi_{\text{OH}}$  分布の変化が小さく、熱的消炎効果が支配的と言える。これに対し、 $T_w \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$  の高壁温条件では、熱的效果が抑制され化学的效果が発現し、石英壁面と比較しステンレス壁面近傍で  $\chi_{\text{OH}}$  が低減する様子が分かる。より詳細な比較のため、図 5 に、 $\chi_{\text{OH}}$  が最大となる流れ方向位置での、壁垂直方向の  $\chi_{\text{OH}}$  分布を示す。流れ方向位置は、 $T_w = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  および  $T_w = 800, 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  において、それぞれ  $x = 0.5 \text{ mm}$  および  $x = 0.3 \text{ mm}$  である。OH 分布は、 $T_w = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  では変化が無く、一方、 $T_w \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$  の条件下においては、壁から約  $0.4 \text{ mm}$  の領域で大きな変化が生じ、ステンレス壁面のごく近傍では、石英壁面に対し  $\chi_{\text{OH}}$  が 50% 程度顕著に減少することが分かる。なお、これら石英/ステンレス壁面の化学的效果は、Miesse et al. (2004) による消炎距離の測定結果と定性的に一致する。

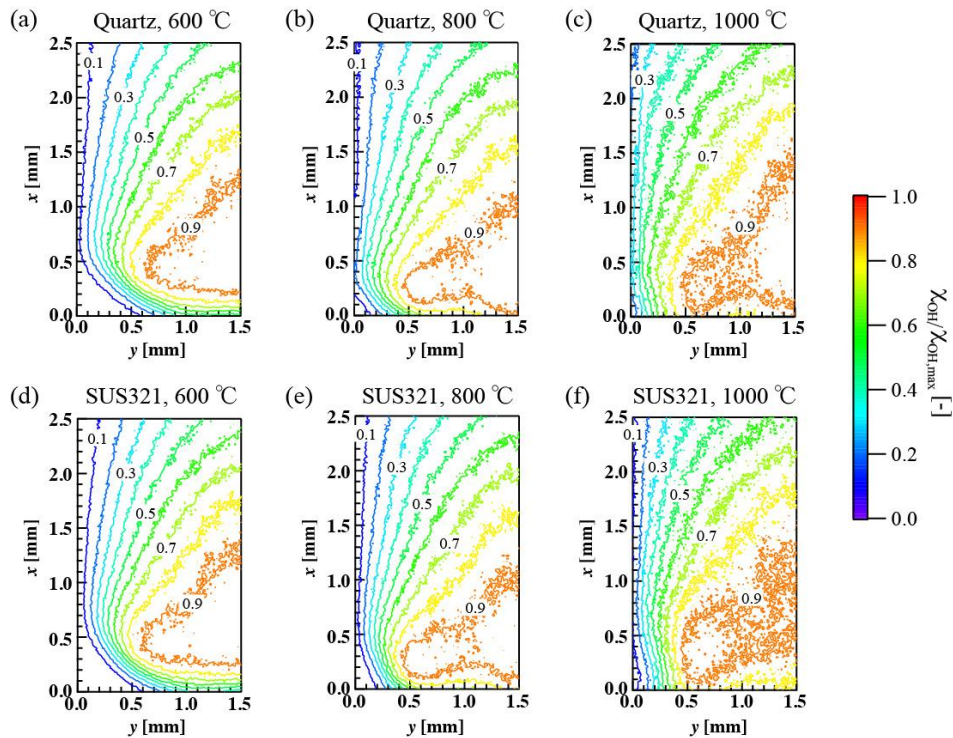


Fig. 4 OH radical distributions taken by the microscopic PLIF in the vicinity to the quartz and SUS321 surfaces at different wall temperatures: (a) quartz, 600 °C, (b) quartz, 800 °C, (c) quartz, 1000 °C, (d) SUS321, 600 °C, (e) SUS321, 800 °C and (f) SUS321, 1000 °C.

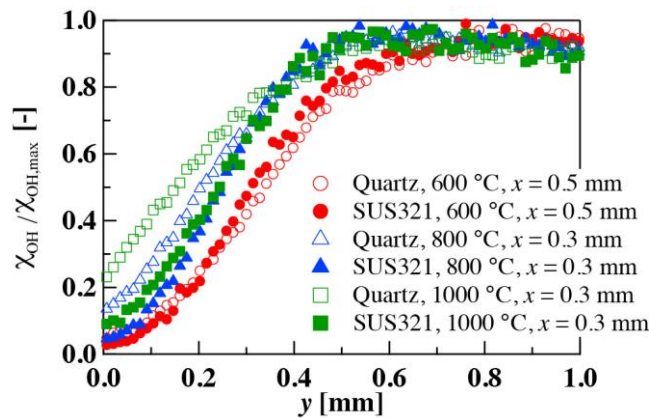


Fig. 5 Wall-normal distributions of  $\chi_{OH}/\chi_{OH,max}$  in the vicinity to the quartz and SUS321 surfaces at different wall temperatures.

ここで、実験および計算で得た $\chi_{OH}$ の壁垂直方向分布に基づき、異なる壁面でのラジカルの初期吸着係数 $S_0$ を評価した。図6に、 $T_w = 1000\text{ °C}$ での、アルミナ、石英、ステンレスおよびインコネル壁面近傍の $\chi_{OH}$ 分布を示す。比較のため、 $S_0 = 0$  (不活性),  $0.01$ ,  $0.1$  および  $1$  における計算値も併せてプロットした。まず、アルミナの $\chi_{OH}$ 分布は $S_0 = 0$ の計算結果と良く一致し、本研究で用いたアルミナ壁面はほぼ不活性とみなせることが分かる。一方、石英の $\chi_{OH}$ 分布は $S_0 = 0.01$ の結果と一致し、このことは、従来は不活性と認識されてきた石英にも、微弱ながら化学的効果が存在することを示している。また、ステンレスおよびインコネルの測定値は $S_0 = 0.1$  および  $1$ の結果とほぼ一致するが、壁面ごく近傍の $\chi_{OH}$ が有為な値を持つことから、これら金属壁面での $S_0$ は $0.1$ 程度と考えられる。すなわち、燃焼器で多用されるステンレスおよびインコネルは、石英と比較して、より強い化学的効果を有することが明らかとなった。

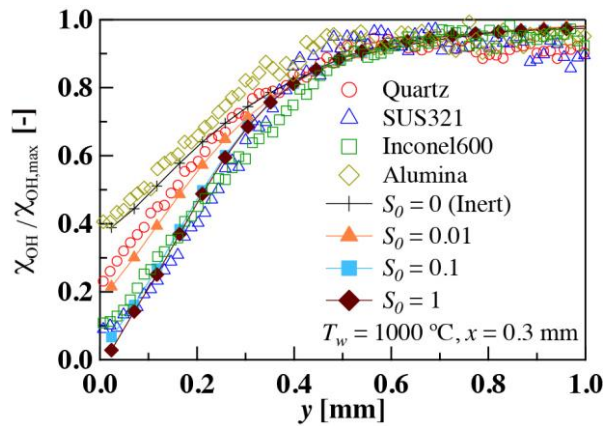


Fig. 6 Wall-normal distributions of  $\chi_{OH}/\chi_{OH,max}$  in the vicinity to the alumina, quartz, SUS321 and Inconel600 surfaces at  $T_w = 1000$  °C. The simulation results for  $S_0 = 0$  (inert), 0.01, 0.1 and 1 are also plotted here.

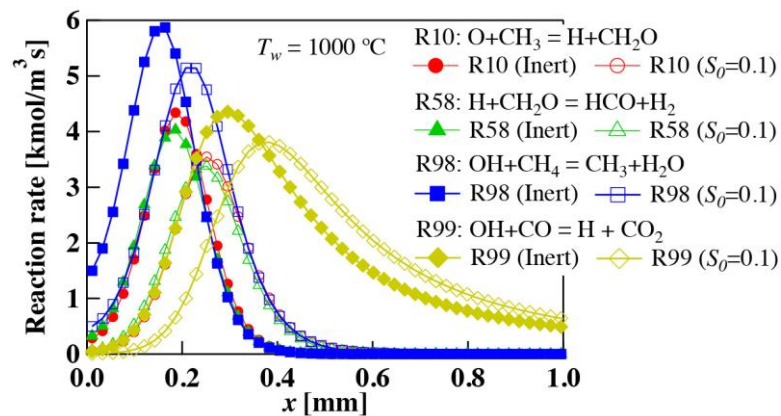


Fig. 7 Streamwise distributions of reaction rate for typical elemental reactions in 0.7 mm-wide planar channels at  $S_0 = 0$  (inert) and 0.1 at  $T_w = 1000$  °C.

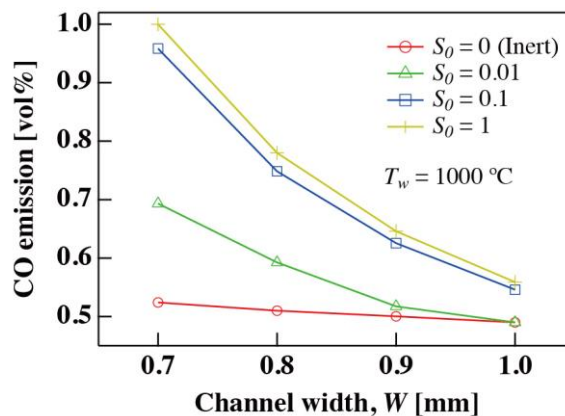


Fig. 8 Variation of CO emission for different channel width at  $S_0 = 0$  (inert), 0.01, 0.1 and 0.1.

### 3・2 化学的消炎効果が燃焼特性に及ぼす影響

実験データから見積もられたアルミナ、石英およびステンレス/インコネル壁面でのラジカルの初期吸着係数を用いることで、各壁面を持つ平行平板流路内での燃焼特性を数値計算により予測した。図7に、流路幅  $W = 0.7$  mm での、 $S_0 = 0$  (アルミナ) および 0.1 (ステンレス/インコネル) における、メタン燃焼において重要な素反応の反応速度の流れ方向分布を示す。素反応 R10 およ

び R98 に代表される  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$  の酸化・分解反応, R58 による  $\text{CH}_2\text{O}$  (ホルムアルデヒド) の分解反応, R99 による  $\text{CO}$  酸化反応の全ての反応速度が, ラジカルの不足により 20%程度低減することが分かる. 図 8 に,  $S_0 = 0, 0.01$  (石英),  $0.1$  および  $1$  での, 流路幅に対する  $\text{CO}$  排出量の変化を示す. 流路幅が小さくなるに従い  $\text{CO}$  に及ぼす  $S_0$  の値の影響が大きくなり,  $W = 0.7 \text{ mm}$  では,  $S_0 = 0.01$  および  $0.1$  における排出量が, 不活性壁に対しそれぞれ 35%および 85%程度まで増加する. すなわち, 火炎が壁面に近づくとつれて, 化学的消炎効果, つまりラジカルの初期吸着係数が, バルクの燃焼特性を決める上でより重要になると言える.

#### 4. おわりに

本報では, これまでに著者らが取り組んできた壁面の化学的消炎効果に関する研究について紹介した. 壁面でのラジカル吸着反応機構について徐々に明らかになりつつあるものの, 詳細な表面反応モデルの構築には, 様々なラジカルと壁面の吸着過程を定量的に評価する必要があり, 測定可能なラジカルに限られる燃焼場での実験のみでアプローチするのは難しい. そこで, 最近, 著者らは, 非平衡プラズマと分子線技術を利用した新たな計測手法により,  $\text{OH}$  以外のラジカルの吸着挙動の調査も進めている (齋木ら, 2016). 本研究の成果が, 壁面を有する種々の燃焼機器の高性能化に繋がることを期待して, 今後も研究に励む所存である.

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり, 谷川熱技術振興基金, 岩谷直治記念財団, 文部科学省研究費補助金 (No. 15H05508) の助成を受けました. 末筆ながらここに記して謝意を表します.

#### References

- (1) Ju, Y. and Maruta, K., Microscale combustion: Technology development and fundamental research, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 37 (2011), pp. 669-715.
- (2) Dreizler, A. and Bohm, B., Advanced laser diagnostics for an improved understanding of premixed flame-wall interactions, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 35 (2015), pp. 37-64.
- (3) Poinot, T. J., Haworth, D. C. and Bruneaux, G., Direct simulation and modeling of flame-wall interaction for premixed turbulent combustion, Combustion and Flame, Vol. 95 (1993), pp. 118-132.
- (4) Boust, B., Sotton, J., Labuda, S. A. and Bellenoue, M., A thermal formulation for single-wall quenching of transient laminar flames, Combustion and Flame, Vol. 149, (2007), pp. 286-294.
- (5) Maruta, K., Kataoka, T., Kim, N., Minaev, S. and Fursenko, R., Characteristics of combustion in a narrow channel with a temperature gradient, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 30 (2005), pp. 2429-2436.
- (6) Fan, Y., Suzuki, Y. and Kasagi, N., Quenching mechanism study of oscillating flame in micro channels using phase-locked OH-PLIF, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 33 (2011), pp. 3267-3273.
- (7) Lloyd, S. A. and Weinberg, F. J., A burner for mixtures of very low heat content, Nature, Vol. 251 (1974), pp. 47-49.
- (8) Miesse, C. M., Masel, R. I., Jensen, C. D., Shannon, M. and Short, M., Submillimeter-scale combustion, American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 50 (2004), pp. 3205-3214.
- (9) Saiki, Y. and Suzuki, Y., Effect of wall surface reaction on a methane-air premixed flame in narrow channels with different wall materials, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 34 (2013), pp. 3395-3402.
- (10) Saiki, Y., Fan, Y. and Suzuki, Y., Radical quenching of metal wall surface in a methane-air premixed flame, Combustion and Flame, Vol. 162 (2015), pp. 4036-4045.
- (11) Raimondeau, S., Norton, D., Vlachos, D. G. and Masel, R. I., Modeling of high-temperature microburners, Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 29 (2002), pp. 901-907.
- (12) Masel, R. I., Principle of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley, New York (1996).
- (13) 齋木悠, 杵淵郁也, 范勇, 鈴木雄二, プラズマ分子線散乱法による水素ラジカル吸着の計測, 第 53 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2016), I321.