

令和元年6月17日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06104

研究課題名(和文) 火炎内における酸化履歴が炭素質PMの排出濃度とナノ構造に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Research on influence of oxidation history within a flame on emission concentration and nanostructure of carbonaceous PM

研究代表者

林田 和宏 (HAYASHIDA, Kazuhiro)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80369941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：燃料の不完全燃焼により生成する炭素質PM(Soot)について、その生成、成長から酸化に至るまでの火炎内における挙動とSootを構成する炭素結晶子の変化の関係を解析した。その結果、Sootを構成する炭素結晶子のサイズは火炎の位置によって変化することが確認された。Sootの成長領域では炭素結晶子の増大が見られ、成長したSootがOHラジカルの存在する酸化領域に入ると粒子径は減少するものの、炭素結晶子の増大は継続する。その後、SootがOH濃度の高くなる領域に入ると炭素結晶子の縮小が始まることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、火炎内における炭素質PMの成長・酸化挙動と炭素質PMのナノ構造の関係を従来よりも明確化することが出来た。得られた研究成果は、世界的に取り組まれている炭素質PM関連研究に貴重な知見を与えるものである。今後、炭素質PMに対する理解が一層深まることにより、燃焼装置から排出される炭素質PMの低減技術の開発や、炭素質PM後処理装置の高効率化等に寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous PM (Soot) is one of primary pollutants produced by incomplete combustion of hydrocarbon fuels. To understand the fundamental mechanism of soot nanostructure evolution in a flame, relationship between soot behavior, i.e., inception, growth and oxidation, and variation of soot nanostructure was investigated experimentally. Obtained results show that the graphitic crystallite size contained in the soot particle was different at the sampling position. The graphitic crystallite size increases during the soot growth process. Then the soot particle starts to shrink in the oxidation region, whereas the graphitic crystallite keeps increasing. Decrease of the graphitic crystallite size starts from the high OH concentration region.

研究分野：熱工学

キーワード：燃焼 粒子状物質 ナノ構造 レーザラマン分光 レーザ誘起赤熱発光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ディーゼル機関から排出される炭素質 PM (PM: 粒子状物質) は、燃料の不完全燃焼に起因して生成する有害物質であり、その大気への排出は生体に悪影響を及ぼすと同時に地球温暖化を加速する一因ともなる。そのため、ディーゼル車にはエンジンアウトの PM を捕集するディーゼル微粒子除去フィルタ (DPF) が装着されている。DPF に堆積した PM は DPF を加熱昇温することで酸化処理 (再生) されるが、DPF 再生には多くのエネルギーが必要であるため、ディーゼル車の更なる燃費向上を図るうえで DPF に投入するエネルギー量の低減が課題とされている。

炭素質 PM はその内部のナノ構造で酸化反応性が異なり、炭素原子の配列の程度が高くグラファイト化の進んだ PM ほど酸化反応性が低いことが知られている。そのナノ構造は、炭素質 PM の生成・成長挙動に加え、炭素質 PM が火炎内で経験する酸化反応や熱履歴、火炎内滞留時間等の「酸化履歴」で変化すると考えられるが、その詳細についてはほとんど明らかにされていない。

2. 研究の目的

炭素質 PM (以降 Soot と表記) の排出低減ならびに排ガス後処理装置の負荷低減の観点から、Soot のナノ構造を制御する燃焼技術の開発が強く要求されている。研究代表者は、これまでに火炎内における Soot の生成・成長挙動がナノ構造に及ぼす影響を明らかにしてきた。その中で、成長した Soot がその後火炎内で経験する酸化履歴が、最終的に火炎外に放出される Soot の排出濃度とナノ構造を左右することを見出したものの、その詳細については不明な点が多い。そこで本研究では、火炎内における Soot の酸化履歴の影響を明確にすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 測定対象火炎

本研究では、火炎内における Soot 生成に関する研究例の比較的多いエチレン (C_2H_4) を燃料とする定常な層流拡散火炎を測定対象とした。内径 6 mm のステンレス製円管よりエチレンのみを鉛直上方に噴出させ、目視による火炎長さが 30 mm となるようにエチレンの流量 (95 mL/min) を調節した。また、火炎の安定化を図るために、火炎周囲に内径 40 mm の四分円ノズルで整流した空気流を形成している。空気流の温度は室温であり、流量は 10 L/min とした。

(2) Soot の成長・酸化挙動の評価

火炎内における Soot の成長・酸化挙動を調べるため、Soot の火炎内濃度分布をレーザ誘起赤熱発光法 (LII) で、Soot の前駆物質である多環芳香族炭化水素 (PAHs) および Soot の主な酸化剤である OH ラジカルの火炎内濃度分布をレーザ誘起蛍光法 (LIF) でそれぞれ測定した。Soot の LII 計測には Nd:YAG レーザの第二高調波 (532 nm) を使用し、PAHs と OH ラジカルの LIF 計測にはこの第二高調波を色素レーザと波長変換ユニットを通して得たレーザ光 (283 nm) を使用した。これらのレーザ光を 2 枚のシリンドリカルレンズを通してレーザシート光を形成し、バーナ上の火炎中心軸を通るように照射した。そして、レーザ光の照射に伴う火炎からの発光を ICCD カメラで撮影した。

また、火炎内における Soot の一次粒子径を求めるために、直径 1 mm に成形した Nd:YAG レーザの第二高調波 (532 nm) を火炎中心軸上に照射した。そして、Soot からの LII シグナルを光電子増倍管 (PMT) で検出し、この LII シグナルと理論的に求めた理論 LII シグナルとの時間減衰曲線のフィッティング性から一次粒子径を求めた。具体的には、理論式に入れる一次粒子径の値を変更していき、実験で得られる LII signal との差が最も小さくなる値を一次粒子径とした。

火炎内における Soot の成長には、粒子表面への PAHs の凝縮によるものと、粒子表面と火炎内のアセチレンとの反応によるもの (HACA: 水素引き抜きアセチレン付加反応機構) の、主に二つのメカニズムが存在すると考えられている。アセチレンは Soot の成長挙動に深く関与する化学種と考えられることから、ガスサンプリング法により火炎中心軸上のアセチレン濃度分布を求めた。石英ガラス製のサンプリングプローブを用いて火炎内流速とプローブ吸引速度を一致させる等速吸引により燃焼ガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフを用いてアセチレン濃度を測定した。本研究では、外径 1.3 mm、内径 1.0 mm のプローブと、外径 2.7 mm、内径 1.7 mm のプローブを用いた。Soot 濃度の薄い領域では前者を、Soot 濃度が濃く前者ではプローブの吸引口が短時間で詰まる場合は後者のプローブを用いている。

(3) Soot 内部のナノ構造の評価

Soot のナノ構造の評価にはレーザラマン分光法を適用した。この方法では、レーザ光を物質に照射した際に生じるラマン散乱光を分光分析することで、測定対象の結晶構造等を非接触に調べることが可能である。本研究では、火炎内から採取した Soot の内部構造をレーザラマン分光光度計により評価した。Soot の採取には石英ガラス製のプローブを用い、プローブを火炎に挿入して Soot を含む燃焼ガスを吸引することで、サンプリング流路内に設置した石英ガラスフィルターに Soot を捕集した。

Soot にレーザ光を照射して得られるラマンスペクトルの例として、ノズルからの距離 16 mm

の位置で採取した Soot のスペクトルを図 1 に示す。ラマンスペクトルは、炭素の振動モードの違いによる 5 つのバンド (G バンド, D バンド, D2~D4 バンド) で構成されるとされ、各バンド成分はプロファイルフィッティングにより分離することができる。このようにして分離した各バンドの強度 I を用いて求められる I_D/I_G は、炭素試料の炭素結晶子サイズを反映することが知られている。 I_D/I_G と結晶子サイズの関係を示す式¹⁾が提案されており、本研究ではこの関係式を用いて I_D/I_G から Soot を構成する炭素結晶子サイズ L_a を求めている。

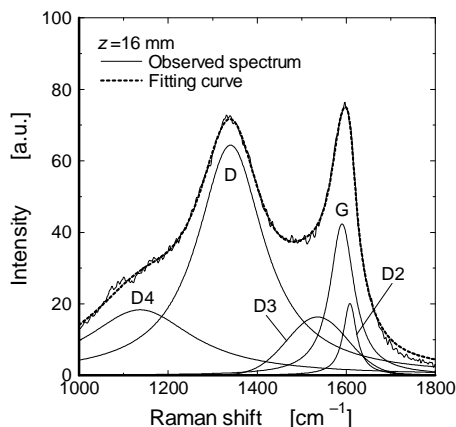


図 1 炭素質 PM のラマンスペクトル

4. 研究成果

(1) PAHs, OH および Soot の濃度分布

LIF と LII で測定した、火炎内における PAHs, OH および Soot の濃度分布を火炎の直接写真と併せて図 2 に示す。なお、各濃度は蛍光強度あるいは赤熱発光強度の強さで表わされる相対値である。図より、PAHs はノズル出口近傍より存在しており、火炎上流の未燃領域に広く分布していることが分かる。Soot について見ると、PAHs が主に存在する領域の外縁より Soot が現れ始め、火炎写真に示される輝炎の発光領域と同様の領域に存在していることが確認できる。OH は Soot の外縁に存在し、火炎内で生成した Soot を酸化する様子が伺える。OH は Soot の存在しない火炎基部の濃度が高く、下流に行くほど濃度が低くなっている。

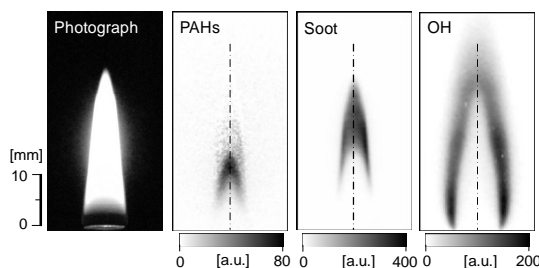


図 2 PAHs, 炭素質 PM(Soot), OH 濃度分布

(2) 火炎中心軸上における Soot 挙動

Soot の一次粒子径 d_p , Soot 粒子を構成する炭素結晶子サイズ L_a , アセチレン (C_2H_2) とエチレン (C_2H_4) の濃度, PAHs と Soot, OH の相対濃度分布および火炎温度の火炎中心軸上における変化を図 3 に示す。

火炎上流側から見ていくと、燃料であるエチレンが減少するとともに、燃料の熱分解性生物の一つであるアセチレン濃度が上昇している。前述の HACA 機構は PAHs 生成と成長に関しても代表的な反応機構の一つと目されているが、アセチレンからやや遅れて PAHs が生成し、その後濃度が上昇してノズルからの距離 $z=11$ mm においてピークとなる。この間、PAHs は小さなものから大きなものへと成長するとされる。

Soot 一次粒子の核は、ピレン ($C_{16}H_{10}$) やコロネン ($C_{24}H_{12}$) 等の大きな PAHs のクラスタリングにより生成されると考えられているが、PAHs ピーク位置前後における Soot の緩やかな増加 ($z<13$ mm) は、この領域における核生成と核の合体による初期微粒子の形成を表すものと考えられる。なお、Soot 核や初期微粒子は固体ではなく液体状とされ、 $z<14$ mm の位置において d_p や L_a を求めることができなかったのは、Soot が固体粒子まで成長していなかったためと解釈できる。

$z=13$ mm を越えると Soot の増加率が高くなり、 $z=18$ mm にかけて Soot 濃度が上昇する一方、PAHs は $z=13 \sim 15$ mm の間で急速に減少する。 $z=13 \sim 18$ mm の領域では Soot 粒子の表面成長が生じており、 d_p の増大で Soot 濃度が大きく上昇したと考えることができる。また、この領域では新たな Soot 粒子の生成も少なからず生じているものと推測される。

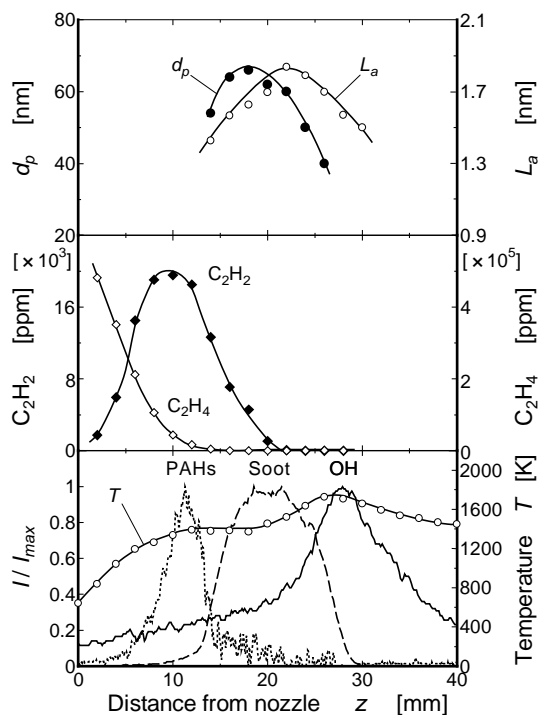


図 3 火炎中心軸上における一次粒径, 炭素結晶子サイズ, 各種化学種濃度の変化

d_p は $z=18$ mm を境に減少に転じる一方で、 L_a は $z=22$ mm まで増加を続けており、 d_p と L_a の成長特性が一致しないことが本研究により明らかとなった。

(3) HACA 機構と d_p , L_a の関係

図 3 に示したアセチレン濃度と Soot 濃度、火炎温度を用い Soot 表面成長における HACA 機構の反応速度を求めた。ただし、アセチレンと Soot の濃度データはモル濃度ではないため、ここではそれぞれの最大値で規格化した値を使用し、相対的な反応速度として求めている。その結果を図 4 に示す。反応速度は $z=16$ mm 前後で最大となることが分かる。この位置は d_p が最大値を取るところと概ね一致しており、HACA 機構による Soot 表面成長を表す結果と言える。一方で、 L_a は反応速度のピークを過ぎた後も成長を続けていることが確認できる。本研究当初の仮説では、 L_a の成長は HACA 機構による Soot 粒子の表面成長に伴うものであり、粒子表面に存在する結晶子のエッジにアセチレンが付加することで結晶子が大きくなると推測していたが、図 4 は L_a の成長は HACA 機構のみによるものではないことを示唆するものと考えられる。

火炎内における L_a 成長のその他の要因の一つとして、Soot 粒子の熱アニーリングによる L_a の増加が考えられる。 L_a が増加する領域の火炎温度は 1400 ~ 1600 K と高い温度であるためアニーリングが速やかに進行し、 L_a の増加に少なからず寄与するものと推測される。もう一つの要因として、炭素結晶子エッジ部に沿って水素が移動する水素マイグレーションの影響が考えられる。水素マイグレーションにより 5 員環あるいは 6 員環形成が促進されるとの報告²⁾があり、これが L_a の増加に関係している可能性が考えられる。

(4) Soot 酸化と d_p , L_a の関係

Soot の主な酸化剤である OH は $z=20$ mm 付近より濃度上昇率が高くなっており(図 3)、この位置は d_p が減少を始める高さとも一致している。したがって、この d_p の減少は主に炭素結晶子よりも酸化を受けやすい粒子表層に付着する SOF 成分あるいはアモルファス成分の酸化を表すものと推測される。OH 濃度が大きく上昇する $z=22$ mm を超えると L_a が減少を始め、同時に d_p も大きく減少する。結晶子はベール面よりもエッジ部の方が反応性が高く、エッジ部より酸化を受けて L_a が徐々に縮小する様子が伺える。

(5) まとめ

本研究より、炭素質 PM の一次粒子径成長と炭素結晶子サイズの間を明確化するとともに、炭素質 PM の酸化では SOF 成分あるいはアモルファス成分が優先的に酸化されることを明らかにした。

< 引用文献 >

- G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris : A Reconsideration of the Relationship between the Crystallite Size L_a of Carbons Determined by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy, Carbon, Vol.44, 2006, 3239-3246
M. Frenklach, C.A. Schuetz, J. Ping : Migration Mechanism of Aromatic-edge Growth, Proc. Combust. Inst., Vol.30, 2005, 1389-1396

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 林田 和宏, 板橋 翔, 石谷 博美: ディーゼル機関における燃料性状がすす粒子のナノ構造に及ぼす影響, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 査読有, 53 巻, 6 号, 2018, 891-897
DOI: 10.5988/jime.53.891
林田 和宏, 三木 耀平: 拡散火炎内におけるすす粒子の炭素結晶子変化の解析, 分析化学, 査読有, 66 巻, 5 号, 2017, 343-350
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.66.343

[学会発表] (計 2 件)

- 新井 翔瑛, 林田 和宏: ディーゼル機関の燃料噴射圧がすす粒子の炭素結晶子サイズに及ぼす影響, 自動車技術会 2017 年秋季大会 学術講演会予稿集, No.20176342, 2017
三木 耀平, 林田 和宏, 石谷 博美: エチレン火炎内におけるすす粒子成長挙動のレーザー解析, 第 54 回燃焼シンポジウム講演論文集, No. P205, 2016

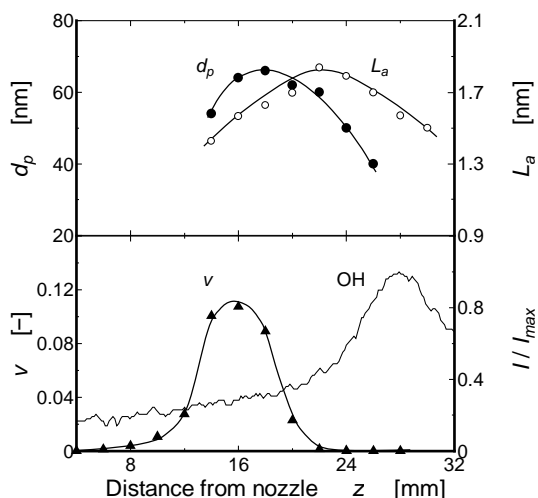


図 4 HACA 機構の相対的な反応速度

〔その他〕

ホームページ等

<http://hanadasearch.office.kitami-it.ac.jp/searchja/show/id/1190>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：板橋 翔

ローマ字氏名：(ITABASHI, sho)

研究協力者氏名：新井 翔瑛

ローマ字氏名：(ARAI, shoei)

研究協力者氏名：三木 耀平

ローマ字氏名：(MIKI, yohei)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。