断熱燃焼系の限界温度に関する研究*

吉 澤 善 男^{*1}A Study of the Limit Temperature
of Adiabatic Combustion Systems

Yoshio YOSHIZAWA

A new characteristic temperature, the "adiabatic limit flame temperature", has been proposed in this paper; it is an inherent temperature of a combustible mixture based on the thermochemical properties of the constituents. The concept of this temperature is very important, especially when considering a combustion system with energy recirculation between products and reactants. Since this is the highest temperature attainable in a combustion system without any auxiliary energy input, the available energy and the efficiency of the system should be estimated based on this temperature, instead of on the adiabatic flame temperature. An illustrative example of a system of reaction between diatomic molecules is shown, and the characteristics of the temperature are discussed. The low calorific limit of flammability is also discussed in this paper.

Key Words: Combustion Phenomena, Available Energy, Chemical Equilibrium, Waste Heat Recovery, Flammability Limit, Adiabatic Flame Temperature

1. 結 言

燃焼生成物からエネルギーを回収して未燃物を予熱するエネルギー再循環燃焼系⁽¹⁾の特徴は外部からエネルギーを補給することなく、いわゆる『断熱火炎温度』より高い温度の領域を形成することである。その結果、超希薄混合気など、発熱量が小さく一般には自力燃焼が困難な物質の燃焼促進法として極めて有効であることがWeinbergら⁽²⁾、竹野ら⁽³⁾および越後ら⁽⁴⁾の一連の研究で実証されている。とくに、多孔性固体ふく射変換体⁽⁵⁾を用いた越後らの研究ではエネルギー循環の形成と高温領域の断熱が同時に実現されるので構造が簡単で容易に実用化が可能であり、また、超希薄混合気⁽⁶⁾ばかりでなく、高灰分低発熱量固体⁽⁷⁾、高湿分低発熱量固体⁽⁸⁾や低発熱量液体⁽⁹⁾に対しても極めて有効であることが実証されている。

ところで、『断熱火炎温度』より高い温度を実現し得ることはそれ自身極めて意味深いことである。現象としてはエネルギー再循環燃焼系も全体としては断熱系

であるので学術用語として『断熱火炎温度』は不適当であり、『理論燃焼温度』を用いるべきである、との指摘がすでになされており⁽¹⁰⁾、また、工学的見地からは、化学反応により発生した同一量の熱エネルギーを取り出す場合には高い温度で取り出す方が質が良い(エクセルギーが大きい)ことも当初⁽¹¹⁾から指摘されている。しかしながら従来の研究ではエネルギー再循環により実現される温度の限界は十分に高い、換言するならば非現実的な程度に高いと考えられ、事実上エネルギー再循環により際限なく高い温度が実現されるかのような議論がなされているが、この再循環は途中で燃焼による温度上昇があって初めて可能であり、したがって、対象としている作動流体の解離などの物性により定められる限界温度が存在し、これが従来の『断熱火炎温度』に代る新しい特性温度となる。本研究ではこの新しい特性温度である『断熱限界火炎温度』を提案し、その性質について考察した結果を報告する。

記 号

A, A_2, AB, B, B_2, I_i : 分子式
 C_p : モル定圧比熱 [J/(mol K)]
 G : モルギブス関数 (J/mol)
 H : モルエンタルピー (J/mol)

* 昭和63年11月3日 First KSME-JSME Thermal and Fluids Eng. Confer.において講演、原稿受付 昭和63年12月1日。

^{*1} 正員、東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

H_f : 標準状態におけるモル生成熱 (J/mol)

ΔH : 反応熱 (J)

K_p : 平衡定数

N : モル数 (mol)

p : 圧力 (Pa)

R : 一般気体定数 $=8.314$ [J/(mol K)]

S : モルエントロピー [J/(mol K)]

S_f : 標準状態におけるモルエントロピー
[J/(mol K)]

T : 温度 (K) (T_v : 振動の特性温度 (K))

x : 反応物混合気中のモル分率

y : 生成物混合気中のモル分率

α : 生成物混合気中の二原子分子の解離度

β : 反応物混合気中の二原子分子の解離度

γ : 無次元ギブス関数

η : 無次元エンタルピー

θ : 無次元温度

ρ : 無次元熱損失

σ : 無次元エントロピー

ϕ : 無次元定圧比熱

添 字

0: 標準状態 (下付き)

0: 標準圧力 (上付き)

1, 2, 3, 4, 5, 6: 順番に A_2, B_2, AB, A, B, I_t

I, II, III: それぞれ, 反応 (I), (II), (III)

ad : 理論燃焼 (断熱火炎) 状態

alf : 断熱限界火炎状態

D : 化学平衡の生成物混合気

P : 完全燃焼の生成物混合気

R : 反応が凍結された反応物混合気

RD : 分離されて存在し, それぞれが化学平衡の反
応
物

T : 混合気内の合計量

2. エネルギー再循環燃焼系

2.1 反応系および熱化学的物性値のモデル化

二原子分子は振動の自由度による比熱の温度に対する変化や解離など気体分子の特徴を一とおり備えているので, 本モデルでは, 簡単のために反応物として二原子分子気体 A_2, B_2 と必要に応じて単原子分子の不活性気体 I_t の混合気を, 生成物としては化合物 AB , および解離反応の生成物 A, B を考え, すべて理想気体であるとする。これらの化学種の熱力学的状態量を考えるに当たっては T_0 ($=298.2\text{K}=25^\circ\text{C}$), p_0 ($=101.33\text{ kPa}=1.0\text{ atm}$) を標準状態とし, 標準状態に

おける生成エンタルピーを H_f , エントロピーを S_f^0 により表す。なお, A_2, B_2, I_t は標準状態で最も安定な単体とし, その生成エンタルピーは 0 とする。単原子化学種 A, B, I_t の比熱は次の式で与える。

$$C_{pi}=2.5R, \quad i=4, 5, 6 \quad \cdots \cdots (1)$$

一方, 二原子分子 A_2, B_2, AB の比熱は,

$$C_{pi}=3.5R+\left\{\frac{T_{vi}/2T}{\sinh(T_{vi}/2T)}\right\}^2 R, \quad i=1, 2, 3 \quad \cdots \cdots (2)$$

により近似されるが, 振動の比熱は $T_v/2$ 付近を中心に 0 から R に変化するので広い温度範囲を対象とし, 主として積分値を議論する場合には,

$$C_{pi}=3.5R \quad (T \leq 0.5T_{vi}), \\ =4.5R \quad (T > 0.5T_{vi}), \quad i=1, 2, 3 \quad \cdots \cdots (3)$$

もかなり良い近似であり, 本モデルではこれを用いた。各化学種のエンタルピー H , エントロピー S , ギブスの自由エネルギー G および標準圧力下におけるエントロピー S^0 とギブスの自由エネルギー G^0 はそれぞれ次の式により表される。

$$H_i=\int_{T_0}^T C_{pi}dT+H_{fi} \quad \cdots \cdots (4)$$

$$S_i=\int_{T_0}^T C_{pi}\frac{dT}{T}-R\ln\frac{p_i}{p_0}+S_{fi}^0 \quad \cdots \cdots (5)$$

$$G_i=H_i-TS_i \quad \cdots \cdots (6)$$

$$S_i^0=\int_{T_0}^T C_{pi}\frac{dT}{T}+S_{fi}^0 \quad \cdots \cdots (7)$$

$$G_i^0=H_i-TS_i^0=G_i^0(T) \quad \cdots \cdots (8)$$

A_2, B_2, AB は高温になると一部解離して, A, B を生成する。これらの化学平衡は次の 3 つの反応式の平衡定数により表すことができる。

これらの反応の平衡定数 K_p は次のように表される。

$$\ln K_{pI}-\frac{1}{2}\ln p_0=\ln y_4-\frac{1}{2}\ln y_1+\frac{1}{2}\ln(p_T/p_0) \\ =\frac{1}{RT}\left(\frac{1}{2}G_1^0-G_4^0\right) \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\ln K_{pII}-\frac{1}{2}\ln p_0=\ln y_5-\frac{1}{2}\ln y_2+\frac{1}{2}\ln(p_T/p_0) \\ =\frac{1}{RT}\left(\frac{1}{2}G_2^0-G_5^0\right) \quad (10)$$

$$\ln K_{pIII}-\ln p_0=\ln y_4+\ln y_5-\ln y_3+\ln(p_T/p_0) \\ =\frac{1}{RT}(G_3^0-G_4^0-G_5^0) \quad \cdots \cdots (11)$$

以下の取り扱いでは主な変数をそれぞれの次元に応じて次のように T_0, RT_0, R により無次元化した。

$$\left. \begin{aligned} \theta &= T/T_0, \quad \theta_v = T_v/T_0, \\ \eta &= H/RT_0, \quad \eta_f = H_f/RT_0, \quad \Delta\eta = \Delta H/RT_0, \\ \gamma &= G/RT_0, \quad \gamma^0 = G^0/RT_0, \\ \sigma &= S/R, \quad \sigma_f^0 = S_f^0/R, \quad \sigma^0 = S^0/R, \quad \phi = C_p/R \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

2・2 断熱限界火炎温度および理論燃焼温度 A_2, B_2, I_t からなる未燃混合気 1 mol の総括反応は完全燃焼を仮定すると $x_1 \geq x_2$ の場合には

により表される。しかしながら、一般には A_2, B_2, AB の解離があるので次の式により表される。

ここで、 y_i は化学平衡の関係により決定され、 N_T は反応後の全モル数である。反応 (IV), (V) の右辺の混合気の比熱をそれぞれ ϕ_P, ϕ_D で表すと、理論燃焼温度 (断熱火炎温度) θ_{ad} は初期状態が標準温度で解離が無視できる場合には

$$\eta_R = 0 = \eta_P = 2x_2 \eta_{f3} + \int_1^{\theta_{ad}} \phi_P d\theta \dots\dots\dots (13)$$

解離が無視できない一般の場合には

$$\eta_R = 0 = \eta_D = N_T \left\{ \sum_{i=1}^6 y_i \eta_{fi} + \int_1^{\theta_{ad}} \phi_D d\theta \right\} \dots\dots (14)$$

により与えられる。図 1 には未燃混合気のエンタルピー η_R および反応式 (IV), (V) の右辺で表される既燃ガスのエンタルピー η_P, η_D と θ の関係を示す。同図は $x_1 = x_2 = 0.5, x_6 = 0$ の場合であるが、その詳細な計算条件は 3・1 節で述べる。図中、初期状態は点 E であり、式 (13) および (14) の関係は点線 EG および実線 EF により表される。同図の場合には点 G は極めて高い温度になり、理論燃焼温度の計算に対しても解離が無視できず、通常は化学平衡計算を行って点 F を定めて、その温度を理論燃焼温度 θ_{ad} とする。

一方、エネルギー再循環燃焼系で未燃混合気を点 H まで予熱すると反応終了時には点 J になる。その後燃焼ガスは未燃混合気と熱交換して点 F' に下り、 θ_{ad} で排出される。一般に、燃焼反応は化学的非平衡から平衡に移行する過程であるが反応過程に大きな活性化エネルギーを必要とする過程が含まれているので非平衡状態 (未燃状態) に保たれている。したがって、予熱温度が高くなると予熱過程の途中で反応が自然に開始 (自己着火) するので、一般には、予熱温度を任意に高く設定することはできないが、速度論に支配される現象であるので、本報では熱化学的側面にのみ着目し、この予熱過程が反応凍結過程であると仮定する。この

場合には予熱終了点 H は曲線 η_R 上に求められ、燃焼終了点は曲線 η_D 上の $\eta_f = \eta_H$ の点として与えられる。燃焼ガスは未燃混合気と熱交換して曲線 η_D の上を F' まで下り、未燃混合気を E から H まで予熱する。したがって、熱交換で対応する JF および EH 上の微小区間では前者の方が温度が高くなければならない。曲線 η_R と η_D のこの配を比較すると解離のため η_D の方が大きいので、ある温度で η_R と η_D が交差し、その後は同一エンタルピーで比較すると既燃ガスの方が未燃混合気より温度が低くなり、熱交換が不可能になる。したがって両者の交点 L が理論上の限界温度、すなわち『断熱限界火炎温度』、 θ_{alt} となる。これは次の式で定義される。

$$\eta_R = \int_1^{\theta_{alt}} \phi_R d\theta = \eta_D = N_T \left\{ \sum_{i=1}^6 y_i \eta_{fi} + \int_1^{\theta_{alt}} \phi_D d\theta \right\} \dots\dots\dots (15)$$

この高温の燃焼ガスから熱エネルギーを取り出す場合、あるいは高温領域から熱損失がある場合には、予熱状態が点 H の場合、取り出されたエネルギー量だけ点 J' より低い J' がエネルギー循環形成用熱交換器入口温度となり、対応して排出ガス出口状態も F から F' に下る。この場合にも熱交換で対応する J'F' 上の微小区間と EH 上の区間では常に前者の方が温度が高くなければならない。比熱が一定の理想気体の場合にはこの条件は容易に見通せるが水分を多量に含む固体⁽⁸⁾や液体⁽⁹⁾のように反応物や生成物に相変化がある場合には特に注意を必要とする。

図中の α_1, α_2 は A_2, B_2 の解離度であり、

$$\alpha_1 = y_4 / (2y_1 + y_4) \dots\dots\dots (16)$$

$$\alpha_2 = y_5 / (2y_2 + y_5) \dots\dots\dots (17)$$

により定義される。また、 α_3 は完全燃焼との比較による AB 生成量の減少割合であり、

$$\alpha_3 = (2x_2 - y_3 N_T) / 2x_2, \quad (x_1 \geq x_2)$$

図 1 断熱限界火炎温度と理論燃焼温度 (Case I)

$$=(2x_1 - y_3 N_T)/2x_1, \quad (x_1 < x_2) \dots\dots\dots (18)$$

で表される。同図では A_2, B_2 の分圧が極めて低いので α_1, α_2 がかなり大きな値を示しているが、解離による発熱量の低下は主として α_3 により表される。

なお、すでに混合・希釈された廃ガスなどの燃焼促進には適用できないが、燃料と酸化剤が別々に存在する場合に、より高い燃焼温度を実現する方法として燃料と酸化剤を別々に予熱して燃焼空間で混合する方式を対象とし、予熱過程における熱分解、解離など未燃物中の反応を検討することも意味のあることである。例えば、図1の場合に未燃物 A_2, B_2 の解離を許すと予熱過程は η_{RD} となり限界温度は $\theta=11.84$ まで上昇する。なお、 β_1, β_2 は別々に供給されている反応物中での A_2, B_2 の解離度である。

3. 断熱限界火炎温度の計算結果および考察

3.1 計算条件 2.1節に述べた熱化学物性値で各化学種の標準生成熱、標準状態のエントロピーおよび二原子分子の振動の特性温度を指定すると系の熱化学的条件が特定される。二原子分子間の反応として水素・塩素混合気は従来から反応機構の検討に用いられており、また、酸化剤と還元剤で解離エネルギーなどによりかなり差があるのでこれらの影響を明らかにするのに好適な例である。そこで本報ではその熱化学データを基礎として仮想した3種類の熱化学データの組合せに対して計算を行った。これらを表1に示す。Case IIIは H_2, Cl_2, Ar 混合気に対応し、標準生成熱や振動の特性温度にはそのままの値を用いているが、エントロピーについては塩化水素の振動の特性温度の1/2を代表温度としてこの温度で平衡組成が H_2, Cl_2 等モル混合気と等しくなるように値を少し変えている。これに対してCase Iでは断熱限界火炎温度の基本的な特性を明らかにすること、Case IIでは酸化剤と還元剤の解離の特性温度が異なる場合の影響を明らかにすることを目的とし、前者では化学種 A_2 と B_2 および A と B の熱化学データを等しく置き、後者では二原子分子の比熱（振動の特性温度）を等しく設定した。さ

らに、Case IIIとの比較を容易にするために、後者では $T_{v3}/2$ で各成分のエントロピーとエントロピーをCase IIIと等しく置き、前者では A_2 と B_2 および A と B の和が等しくなるように設定した。図1はCase Iで計算した結果である。

3.2 混合比の影響 図2は未燃混合気中の A_2 の濃度 x_1 をパラメータとして生成物混合気のエントロピー η_D を示す。これらと η_R との交点がそれぞれの混合気の断熱限界火炎温度であり、 $\eta=0$ の水平線との交点が理論燃焼温度である。また、図3は x_1 を横軸として断熱限界火炎温度と理論燃焼温度を示す。図3には解離度も併せて示す。 x_1 が小さい領域では理論燃焼温度は x_1 にほぼ比例して上昇する。一方、断熱限界火炎温度は $x_1=0$ の付近で急激に上昇し、その後は過剰成分の解離を示す α_{2df} の増加のため緩やかに増加する。さらに、当量に近くなると過剰成分の割合が急激に減少するので限界温度の上昇割合が増加するが、当量付近では α_{3df} が増加するので幅広い極大を示す。Case Iでは A_2 と B_2 の熱化学的物性値を等しくしたのでこれらの議論は B_2 が不足の場合にも全く同様であり、図3は当量混合気である $x_1=0.5$ をはさんで対

図2 混合比と生成物エントロピー (Case I)

図3 断熱限界火炎温度および解離度 (Case I)

表1 計算に用いた熱化学的物性値

Species	Case I			Case II			Case III		
	η_f	σ_f°	θ_v	η_f	σ_f°	θ_v	η_f	σ_f°	θ_v
A_2	0	22.34	14.42	0	16.03	14.42	0	16.03	21.26
B_2	0	22.34	14.42	0	28.65	14.42	0	26.98	2.71
AB	-38.44	23.00	14.42	-38.44	23.00	14.42	-41.36	23.00	14.42
A	66.84	16.99	-	87.08	13.79	-	87.08	13.79	-
B	66.84	16.99	-	46.61	20.19	-	49.53	20.19	-
I_t	0	7.10	-	0	7.10	-	0	7.10	-

称である。

Case IIでは A_2 の解離エネルギーが B_2 のそれより大きく AB のそれとほぼ等しい。この場合のエンタルピーおよび断熱限界火炎温度をそれぞれ図4, 5に示す。 $x_1 < 0.5$ の場合には解離エネルギーの小さな B_2 が過剰成分となるので $x_1 = 0$ 付近での限界温度の上昇は図3の場合より低く、その後も過剰成分が急激に解離するので α_{2alf} が1に近づくまでは限界温度の変化は極めて緩やかであり、その値も低いが、 α_{2alf} の増加率が減少し始めると η_D のこう配が減少し、断熱限界火炎温度は急激に上昇する。その後は解離エネルギーの大きな A_2, AB の解離に支配されて極めて広い極大を示し、 $x_1 > 0.5$ では $x_1 = 1$ 付近まで非常に緩やかに減少して $x_1 = 1$ 付近で急激に1に戻る。これらの過程は図4のエンタルピーの変化にも良く現れている。

図6はCase IIIのエンタルピーを示す。この場合には A_2, B_2, AB の振動の特性温度もそれぞれ異なるので混合比により η_R の傾きも変化するが顕熱の影響は小さく、断熱限界火炎温度は図5とほとんど同様な変化を示す。したがって、限界火炎温度は含まれる多原子化学種の解離エネルギーを検討することにより良く

表されることが分かる。

3・3 不活性気体の影響 燃焼反応に直接関与しない不活性気体が多原子分子の場合には、その解離の特性温度に応じて、図3や5のような変化を示すと考えられるが、解離が始まる温度ではほとんどの化学種の間で何らかの反応が考えられるので、断熱限界火炎温度を考察する場合には希釈剤を含めて全体の化学平衡を考えなければならない。一方、図7は $A_2 + B_2$ 等モル混合気を単原子分子の不活性気体で希釈した場合の断熱限界火炎温度を示すが、この場合には不活性気体は顕熱だけの寄与であり、これは熱交換器で回収可能であるので限界温度は反応の主生成物 AB の解離に支配される。同図を見ると反応物の濃度が極めて小さくなるまで α_{3alf} はほぼ一定であり限界温度は $\alpha_{1alf}, \alpha_{2alf}$ が変化することによりわずかに減少するだけであることが分かる。

3・4 エネルギー再循環燃焼系における可燃限界 可燃限界は反応速度が関与する問題であり、熱力学的観点だけから論ずることはできないが、従来、多くの混合気で理論燃焼温度が 1000°C になる組成の付近に可燃限界があることが知られているので、ここでは限

図4 混合比と生成物エンタルピー (Case II)

図6 混合比と生成物エンタルピー (Case III)

図5 断熱限界火炎温度および解離度 (Case II)

図7 不活性気体の影響 (Case I)

図 8 熱損失の影響 (Case I)

界火炎温度が1000°になる組成について考察する。図3などに示したように理想的な断熱系では断熱限界火炎温度は不足成分の濃度がほとんど0になるまでかなり高い温度を維持している。図3の場合に $x_1=0$ の付近で展開して平衡組成を計算し、限界温度が1000°Cになる濃度を計算すると $x_1 \approx 8 \times 10^{-5}$ となる。この付近では $\alpha_{aif} \approx 1$ であるが x_1 の絶対値が極端に小さいので、実際には過剰成分の解離により反応熱が変化する。この限界の組成では反応熱は極めて小さく、通常の燃焼による温度上昇、

$$\Delta T_f = T_{ad} - T_0 \quad (19)$$

は0.52Kであり、一方、エネルギー循環比、

$$\pi = \eta_R \cdot \theta = \theta_{aif} / (\eta_R - \eta_D) \theta = \theta_0 \quad (20)$$

は1860にもなる。

理想的な断熱系では上記の組成が限界となるが、実用の燃焼系を考える場合には高温領域からの熱損失やエネルギー循環用熱交換器の温度差が存在する。図2で $\rho=10$ と印した点線は高温領域から予熱状態のエンタルピー η_R の10%の熱損失が存在する場合を表し、これと η_D の交点が熱損失の存在する場合の限界温度となるが、同図で $x_1=0.02$ に見られるように x_1 が小さい場合には η_R と η_D の曲線が近接しているので大きな影響が現れる。図8は図3と同じ条件に対して熱損失が存在する場合の限界温度を熱損失割合 ρ をパラメータとして示す。同図で $\theta=4.27$ ($T=1000^\circ\text{C}$)との交点が可燃限界に相当する。従来の研究

で最も拡張された希薄可燃限界は空気中でメタン1%⁽²⁾であり、その理論燃焼温度は303°Cであるが、Case Iの混合気で同じ理論燃焼温度になる組成は $x_1=0.041$ であり、その燃焼温度を1000°Cとすると熱損失は27.5%になる。したがって、従来の研究の場合にもこの程度の熱損失があったものと推定される。また、低発熱量液体の燃焼促進で炉の熱収支を解析した結果⁽⁹⁾でも限界点で熱損失が31%であり、同程度の値であった。これらの結果から低発熱量限界を拡張するためには高温域からの熱損失を低減することが重要であることが分かる。

4. 結 論

燃焼により放出される有効エネルギーの評価および自力燃焼限界の検討にあたって基準とすべき特性温度である『断熱限界火炎温度』を提案し、その性質を検討した結果、次の知見を得た。

(1) 断熱限界火炎温度は燃焼反応の主生成物および希釈物質の熱解離により決定される混合気に固有の特性温度である。

(2) 断熱限界火炎温度は極めて希薄な混合比までかなり高い値を維持するが、希薄な領域の火炎温度は熱損失など高温領域からの抜熱量に強く依存する。

本研究は一部文部省科学研究費補助金(63550159)により行われたものであることを記して謝意を表す。

文 献

- (1) Weinberg, F. J., *Nature*, **233**-5317 (1971), 239.
- (2) Jones, A. R., ほか2名, *Proc. R. Soc., Ser. A*, **360**-1700 (1978), 97.
- (3) Kotani, Y., ほか2名, *Proc. 20th Symp. (Int.) Combust.*, (1984), 2025.
- (4) 越後・吉澤, 機誌, **86**-780 (1983), 1285.
- (5) 越後, 機論, **48**-435, B (1982), 2315.
- (6) 越後, ほか3名, 機論, **51**-464, B (1985), 1297.
- (7) 吉澤・ほか3名, 機論, **52**-476, B (1986), 1940.
- (8) 吉澤・ほか3名, 機論, **53**-492, B (1987), 2603.
- (9) 吉澤・ほか3名, 機論, **54**-507, B (1988), 3252.
- (10) 越後, 化学と工業, **38**-3 (1985), 229.
- (11) Hardesty, D. R. and Weinberg, F. J., *Combust. Sci. Tech.*, **12**-1 (1976), 153.

討 論

〔質問〕 竹 野 忠 夫〔名古屋大学工学部〕

(1) 本論文で提案されている特性温度は、反応速度が無限小の凍結状態と反応速度が無限大の平衡状態とが共存するときのみ存在し得る。このような状態が実現可能か。

(2) 再循環燃焼系においては、最高火炎温度はしばしば鋭い温度ピークによってもたらされる。このようなピークでは滞在時間が短かくて平衡に達せず、最高温度は平衡温度よりも高くなるのが普通である。これをどう考えるか。

(3) 特性温度の計算は、メタン空気やプロパン空気など、具体的な混合気について計算した方が意義があると考えられるか。

〔回答〕 (1) 本論文の『断熱限界火炎温度』を実現するためには未燃混合気に対しては反応凍結のままの予熱を、既燃混合気に対しては化学平衡状態を要求するので、ご指摘のとおり、速度論的にはそれぞれに対して無限小と無限大の反応速度を要求することになるが、この速度論的な要求は可燃性混合物の存在を前提とする予混合燃焼の概念ではエネルギー再循環を伴わない従来の燃焼も含めて常に要求されることであり、程度の差だけの問題であると考えている。この『程度』の問題を考えると、反応物の解離が無視できないような高い温度まで反応凍結の予熱を行うことは容易なことではないが、特定波長の熱放射へのエネルギー変換や、さらには、現時点では未知のエネルギー変換技術等も前提にすると不可能とは断定できず、少なく

とも努力により近づけることは可能である。

ところで、『断熱限界火炎温度』は熱力学第二法則からの結果として熱化学的に規定されるものであり、反応性混合物を特定すると絶対的な限界として存在するので、特性温度としての重要性は実現の困難さにより損われるものではないと考えている。なお、反応物が分離して存在し、別々に予熱されて燃焼空間で混合される燃焼系では反応凍結を考える必要はなくなり、この場合には第二法則からの限界温度はさらに高くなる(付1)。

(2) ご指摘のように燃焼過程の途中で温度が平衡温度より高くなるためには、生成エンタルピーの小さな化学種(モデルではAB)の濃度が一時的に過剰になることが必要である。本論文のモデルでは速度論的議論はできないが、通常の燃焼反応を考えると、燃焼過程で過剰に存在する中間生成物はむしろ生成エンタルピーの大きな化学種であるので、温度が定義できる程度の部分平衡状態として温度のオーバシュートはないと考えている。

(3) 断熱限界火炎温度と熱化学的物性値の関係を明らかにするために本論文では最も単純なモデルを用いたが、ご指摘のとおり、実在混合気に対する計算結果も工学的には重要であり、別に報告した(付2)。

(付1) 吉澤, 第26回燃焼シンポジウム前刷集(1988-11, 東京), 155.

(付2) 吉澤, 第26回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1989-5, 仙台), Vol. III, 833.