



Title	燃焼ガス中のNO生成特性に対するガス初期条件の影響
Author(s)	高, 治宏; Hong, Gao Zhi; 宮本, 登 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 174, 1-8
Issue Date	1995-07-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42451
Type	departmental bulletin paper
File Information	174_1-8.pdf



燃焼ガス中のNO生成特性に対するガス初期条件の影響

高 治 宏* 宮 本 登

(平成7年3月6日受理)

Influence of Initial Gas Conditions on NO Formation in Combustion Gas

Gao ZHI HONG and Noboru MIYAMOTO

(Received March 6, 1995)

Abstract

It was attempted to calculate process for formation of NO under varying initial gas conditions in combustion with the extended Zeldovich mechanism. Initial gas conditions included temperatures, pressures, and concentrations of O₂, N₂, CO₂, CO, H₂O, and NO. The results clarified the influences of individual initial gas conditions on NO formation characteristics.

1. ま え が き

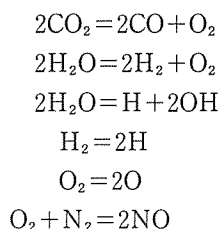
申すまでもなく、内燃機関やボイラなどの燃焼機器から排出されるNO_xについては、地球環境保全あるいは大気汚染防止の上からその低減が強く求められている。

本研究では、拡大Zeldovich機構による速度反応論に基づいてNOの基礎的な生成特性を明らかにすると共に、とくに燃焼開始前の初期ガス組成がNO_x生成に及ぼす影響について系統的な解明を試みた。なお、現在NO_x低減策として希薄燃焼、排気再循環、代替燃料利用、水あるいは水蒸気の導入などが検討あるいは遂行されているが、初期ガス組成の影響に対する検討は、これらのNO_x低減技術の機構解明に対しても示唆を与えるものと言えよう。

2. 計 算 方 法

2.1 燃焼ガス組成と断熱火炎温度

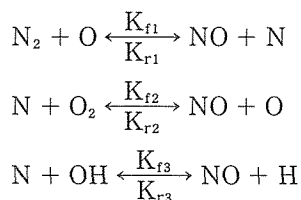
本論文では、一般に用いられている拡大Zeldovich機構によってNO生成を計算した。その場合に必要なガスの平衡濃度と燃焼断熱火炎温度は水谷⁽¹⁾、および佐々木⁽²⁾らのプログラムを基本に計算した。すなわち燃料としてはC₁₆H₃₂を想定し、燃焼系でCとHに保存則を適用した。その酸化反応速度を無限大とし、反応後のガス組成は、以下に示す6本の化学平衡式とCO、CO₂、H₂Oなどの10種類の化学種とを考慮した化学平衡計算によって求めた。



断熱火炎温度は燃焼系を等エンタルピとし、燃焼前後のエンタルピ変化から算出した。

2. 2 NO 生成濃度

燃焼時の NO 計算においては、NO 生成に直接関わる反応のみを速度反応論的に解き、他の反応はこれに比べて反応が極めて速い、すなわちガス温度が一定の断熱火炎温度に保たれている中で NO 以外の化学種濃度は平衡状態に保持されているものと仮定した。NO の生成は以下の拡大 Zeldovich 機構によるものとした。



また上式より、NO 濃度は次の様に求められる。

$$\begin{aligned}
 d[\text{NO}]/dt &= k_{f1} [\text{N}_2] [\text{O}] - K_{r1} [\text{NO}] [\text{N}] + K_{f2} [\text{N}] [\text{O}_2] \\
 &\quad - K_{r2} [\text{NO}] [\text{O}] + K_{f3} [\text{N}] [\text{OH}] - K_{r3} [\text{NO}] [\text{H}]
 \end{aligned}$$

なお、反応速度定数としては表 1 の値を、また計算には Runge-Kutta 法をそれぞれ用いた。

表 1 反応速度定数 $k = f \times T^g \times \exp(E/RT)$

	f(cm ³ /mol/sec)	g(-)	E(kcal/mol/K)
k _{f1}	4.93 × 10 ¹³	0.0472	-75.59
k _{f2}	1.48 × 10 ⁸	1.5	-5.68
k _{f3}	4.22 × 10 ¹³	0	0
k _{r1}	1.6 × 10 ¹³	0	0
k _{r2}	1.25 × 10 ⁷	1.612	-37.69
k _{r3}	6.76 × 10 ¹⁴	-0.212	-49.34

3. 計算結果と考察

3. 1 計算時間間隔の妥当性

NO 濃度の時間推移を数値計算する場合、計算時間間隔の設定が計算の安定性および所要時間の上から重要である。図 1 および図 2 に、断熱火炎温度 T_B を変えた場合における NO 濃度の計算値を収束させる上で必要な計算時間間隔を示す。

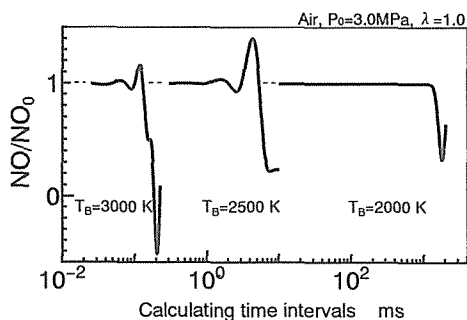


図1 計算時間間隔と NO の計算値

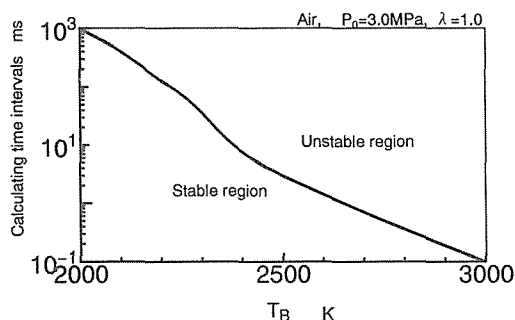


図2 断熱火炎温度と NO の計算に必要な計算時間間隔との関係

断熱火炎温度によって NO 濃度の計算値を収束させる上で必要な計算時間間隔は大幅に異なっており、火炎温度が高いほど計算時間間隔は減少している。すなわち、図2に火炎温度とその場合に NO の安定した計算値を得るために必要な計算時間間隔との関係を示す。本計算においては、計算時間間隔を原則として 0.1ms とした。

3. 2 空気過剰率 λ の影響

NO 生成に対する一般的な燃焼条件の影響について述べる。ここではまず空気過剰率の影響について触れる。

図3は NO 生成の時間推移例を示したものである。図より、NO 濃度は反応時間の経過とともに増加し、やがて一定値に収束するが、その特性は空気過剰率によってかなり大きく変化する。すなわち、図4にも示されるように各反応経過時間における NO 濃度は λ = 1.0 ~ 1.2 で最大値を示すと同時に、その最大値を示す空気過剰率は時間の経過とともに希薄側へと若干移動する特性がある。

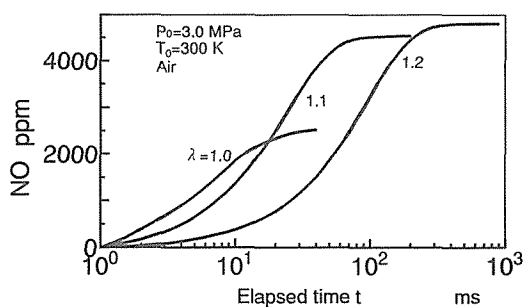


図3 反応経過時間 t と NO 生成推移例

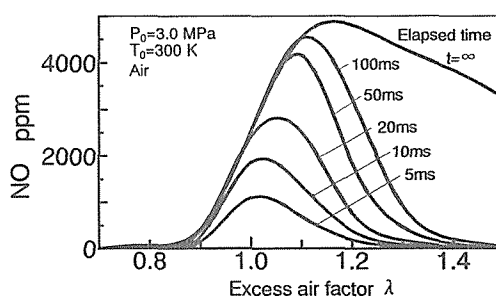


図4 空気過剰率 λ と NO 生成特性

NO の平均生成速度はこの最大値を示す空気過剰率付近で最大となり、それよりも濃くなるか、あるいは薄くなるにしたがって著しく遅くなるが、過濃側に比べて希薄側での NO 平衡濃度は全域でかなり高いレベルとなる。つまり過濃側に比べて、希薄側においては、NO の生成速度は減少するにも拘らずその平衡濃度の低下傾向は少ない。なお、内燃機関等の熱機関においてはシリンダ内のガス状態が一般に速く変化するため、NO 濃度は平衡値に達する前に排出されることから、本計算では、原則として反応経過時間 10ms における NO 濃度に注目することにした。

3. 3 初期温度 T_0 の影響

図5は混合気の初期温度 T_0 を変えた場合の NO 濃度を示したものである。図中縦軸の基準 NO 濃度 NO_0 は $T_0=300\text{K}$ における NO 濃度である。図に見られるように、混合気の初期温度が増加するに伴って、断熱火炎温度が上昇するため、NO 濃度は混合気濃度の全領域で著しく増加するが、その程度は λ によって異なる。つまり、初期温度の増加による NO 濃度の増加割合は、 λ が理論混合比付近から希薄になるほど著しく、また直線的に増加する特性があり、 $\lambda=1.2$ の場合には初期温度が 100°C 増加すると、NO は数倍にも増加する。

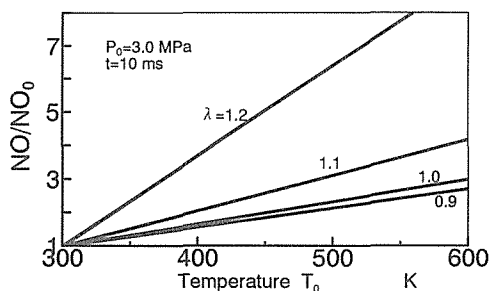


図5 燃焼初期温度 T_0 と NO 生成濃度

3. 4 燃焼圧力 P_0 の影響

図6は圧力 P_0 が変わったさいの NO 濃度の時間推移を示す。圧力の増加に伴って、NO の生成速度はとくに NO 生成の初期において増加するが、その平衡濃度は減少する。このような圧力の増加に伴う NO の生成速度増加と平衡濃度減少の程度は、圧力の上昇に伴って徐々に飽和の傾向を示し、圧力がほぼ 5 MPa 以上でその変化は極めて少なくなる。圧力増加に伴う反応初期での反応速度増加は、その時期で反応に関与する化学種のモル濃度が上昇することに、また平衡濃度の減少は圧力上昇による関与化学種の平衡濃度減少にそれぞれ起因するもの考えられる。すなわち、図7に平衡時における燃焼ガス中の化学種濃度と圧力との関係を示すが、圧力上昇に伴って NO はもとより O および H の濃度も共に減少している。

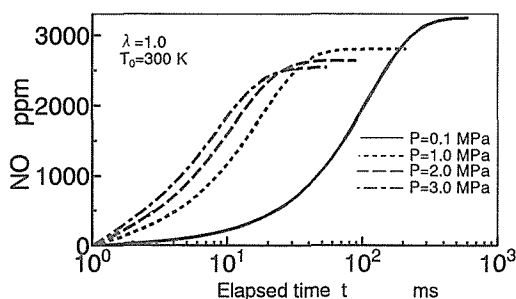


図6 NO 生成推移に対する圧力の影響

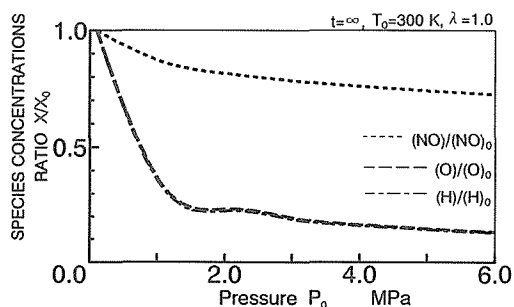


図7 平衡時における NO および各化学種の圧力影響

なお、圧力上昇にともなう反応初期の NO 増加の程度は、空気過剰率によって余り変化しないものの、とくに高圧域で混合気が希薄な場合において若干大きくなる特性がみられる。

3.5 水および水蒸気の初期濃度の影響

水噴射による NO 低減手法は従来から知られており、その効果を応用した技術開発が多く見られる。図 8 には水と水蒸気の初期濃度、 R_{LW} および R_{VW} と NO 濃度との関係を示す。この場合、導入された水は燃焼直前において瞬時に蒸発するものと仮定している。図より、水および水蒸気の導入量の増加にともなって NO は大幅に低減するが、後者に比べて、前者の水では低減の程度が著しく、また空気過剰率による NO 低減の差異も比較的少ないことが分かる。なお、特に水蒸気を導入した場合の NO 低減効果は、空気過剰率が小さいほど、また混合気が濃いほど著しくなる傾向がみられる。

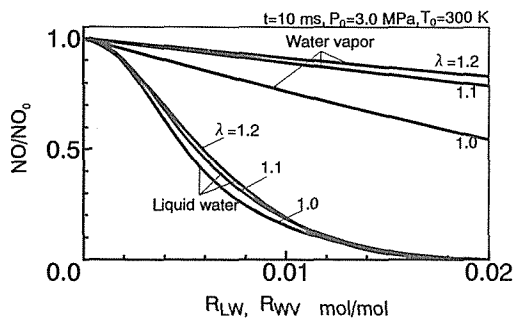


図 8 水および水蒸気導入濃度と NO 低減割合

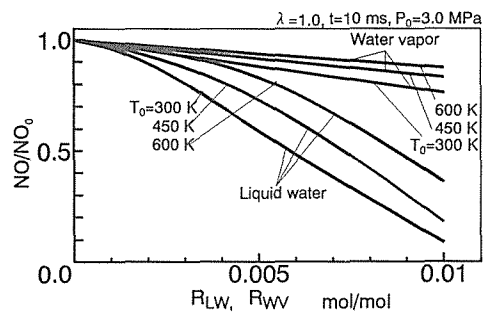


図 9 燃焼初期温度 T_0 を変えたさいの、水および水蒸気導入による NO 低減効果

一方、図 9 に初期温度 T_0 を変えた場合の水あるいは水蒸気の初期濃度と NO 濃度との関係を示す。図に見られるように、初期温度が低くなるほど水あるいは水蒸気による NO 低減効果は大きくなる。つまり、初期温度は低いほど NO 濃度の絶対値も減少すると同時に、水あるいは水蒸気を導入したさいの NO 低減割合も増加する。なお、水あるいは水蒸気の導入に伴う NO 低減効果は圧力によって殆ど変化しない。

3.6 CO₂ の初期濃度の影響

図 10 に、CO₂ 初期濃度が NO 濃度に及ぼす影響について示す。CO₂ 濃度の増加に従って、NO 濃度は減少するが、その程度は空気過剰率によって異なり、空気過剰率が小さいほど著しくなることがわかる。CO₂ 導入による NO 低減については、その導入による燃焼ガス熱容量の増加、しいて

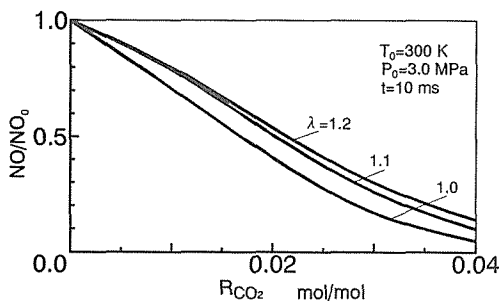


図 10 CO₂ 初期濃度と NO 低減効果

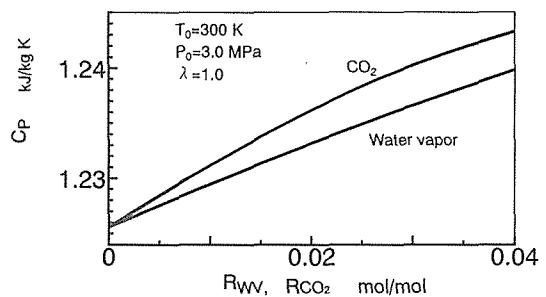


図 11 水蒸気および CO₂ 初期濃度と燃焼ガスの定圧比熱 C_p

は燃焼温度の低下に基づくものと考えられる。すなわち、図11に CO_2 の初期濃度と燃焼ガス熱容量との関係を示す。図中には水蒸気導入における燃焼ガス熱容量の増加についても併せて示した。図において、 CO_2 ならびに水蒸気の初期濃度の増加に伴って、燃焼ガスの熱容量はほぼ直線的に増加することが明らかである。

3. 7 NO 初期濃度の影響

図12は、 $R_{\text{NO}_0}=0$ の場合における NO 濃度、つまり NO_0 からの NO 増加分 $\text{NO}-\text{NO}_0$ と NO の初期濃度 R_{NO_0} との関係を示したものである。図より、反応経過時間が増加するほど、また初期濃度 R_{NO_0} が低いほど、NO 初期濃度の上昇に伴う NO の増加分は減少すると同時に、その量は初期濃度 R_{NO_0} よりも少ないことがわかる。すなわち、反応経過時間が逆に減少するほど燃焼によって生成される NO が少なくなるので、NO は R_{NO_0} 、つまり NO 初期濃度へと増加しつつ接近することになる。

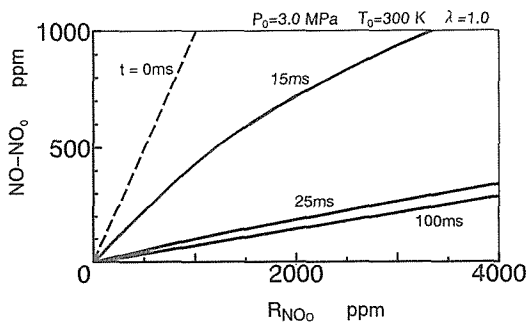


図12 NO 初期濃度 R_{NO_0} と濃度の増加分 ($\text{NO}-\text{NO}_0$)

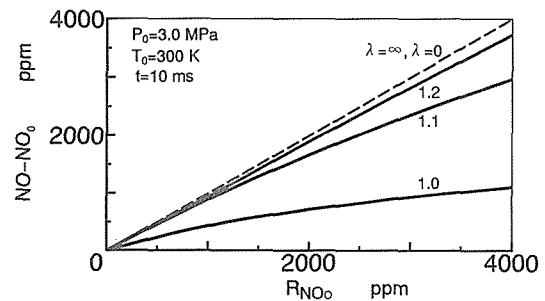


図13 NO 濃度の増加分に対する空気過剰率の影響

図13に、空気過剰率を変えたさいの、NO の初期濃度 R_{NO_0} と $\text{NO}-\text{NO}_0$ との関係を示す。この場合反応経過時間は10msである。図において、空気過剰率 λ がほぼ理論混合比付近から増加するか、あるいはそれから大幅に減少するにともなって、 $\text{NO}-\text{NO}_0$ の値は増加して $\lambda=\infty$ および $\lambda=0$ のラインに接近している。すなわち、例えば空気過剰率 λ が増加して希薄燃焼となり NO 生成量が減少するほど、 $\text{NO}-\text{NO}_0$ は R_{NO_0} に近づく。

3. 8 EGR の影響

EGR(Exhaust Gas Recirculation)を行った場合の NO 計算に際しては、一定の燃焼条件下での燃焼排気を未燃混合気中に一定割合導入することを想定した。図14に各種の EGR 割合に対する NO 濃度と空気過剰率との関係を示す。図より、希薄域に比べて過濃域において EGR による NO の低減効果が著しく大きくなることがわかる。すなわち、図15にも示されるように空気過剰率が大きな希薄域ほど EGR による NO 低減率は減少しており、その低減はほぼ直線的になることが明かである。この結果は、EGR の効果が空気過剰率が高い燃焼を行うディーゼル機関において比較的少なく、通常のカソリン機関で著しいこととも良く対応している。

なお、EGR を行った際には数種類の燃焼ガス成分が EGR ガス中に存在するが、その個々のガスが NO 低減に及ぼす影響について図16に示す。図中「+ H_2O only」は EGR10% に対応する排ガス中の水蒸気のみを燃焼前のガス中に導入した場合、「+ CO_2 only」はそのさいの CO_2 のみを導入

した場合、さらに「+ (H₂O+CO₂)」は H₂O と CO₂ を導入した場合の NO 生成濃度を示す。図において、EGR=0%は EGR を行わない通常の場合を示すが、H₂O のみの導入に比べて CO₂ のみを導入した場合の方が NO の低減は著しいことがわかる。すなわち、燃焼条件にもよるが、NO の低減に対しては EGR ガス中のとくに CO₂ が最も大きく、次いで水蒸気が関与しているものと言える。なお、すでに述べたように CO₂ あるいは H₂O の初期濃度増加により、燃焼ガスの比熱は増加し断熱火炎温度が減少の傾向を示す。

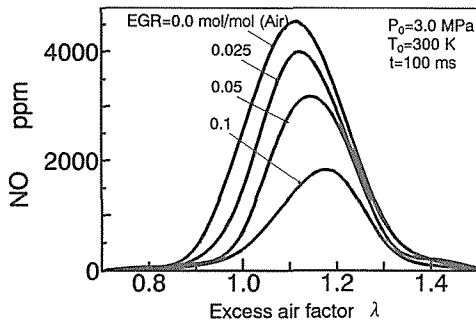


図14 EGR 時の空気過剰率と NO の関係

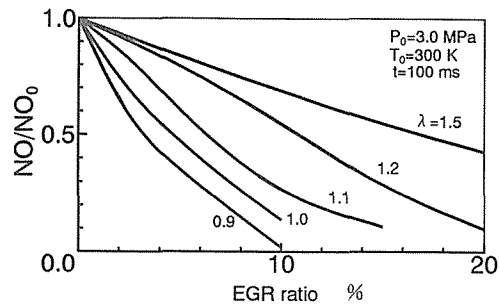


図15 EGR 割合と NO 低減割合との関係

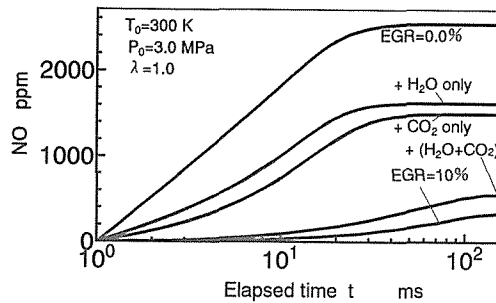


図16 EGR ガス中の H₂O および CO₂ が NO 低減に及ぼす影響

4. 結 論

本研究では、燃焼にともなう NO 生成の基礎特性を系統的に明らかにすると共に、とくに混合気中における各種成分の初期濃度が NO 生成に及ぼす影響について解明を試みた。結果を要約すると、およそ以下の通りである。

- 1) NO 生成過程あるいは濃度に対する空気過剰率, 初期温度ならびに初期圧力の依存性を明らかにした。すなわち、混合気が過濃あるいは希薄になるほど NO の生成速度と平衡濃度は共に減少するが、とくに希薄域における平衡濃度の減少程度は少ない。初期温度の上昇により NO は大幅に増加する。また、初期圧力の増加に伴う NO 濃度の増加は、圧力が 5 MPa 以上になると飽和の傾向を示す。
- 2) 水の初期濃度増加にともなって NO は大幅に減少するが、その程度は、水蒸気よりも水噴射において、希薄域よりも過濃域において、また高温時よりも低温時においてそれぞれ著しい。
- 3) 水あるいは CO₂ の初期濃度増加によって NO は減少するが、これは両者の濃度上昇にともなう燃焼ガスの熱容量増加に起因するものである。

- 4) EGR によって NO 生成は大幅に抑制される。その抑制効果に対しては、燃焼ガス成分の中 CO_2 が最も大きく、次いで H_2O がそれぞれ関与している。
- 5) NO 生成量を計算するさいの時間間隔は断熱火炎温度が高いほど小さくする必要があり、両者の間の関係を具体的に提示した。

本論文の作成に際しては、北海道大学工学部博士課程 3 年首藤登志夫君の協力を得た。ここに謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 水谷：燃焼ガスの化学平衡計算，内燃機関誌，Vol. 11, No.125 (1972)
- 2) 佐々木：ディーゼル機関における NO_x 生成のマスモデルに関する研究，北大学位論文，(1979)
- 3) J. H. Harker：The Calculation of Equilibrium Flame Gas Compositions, Journal of the Institute of Fuel, May (1967)
- 4) D. L. Baulch：High Temperature Reaction Rate Data, No.4 (1969)