高压下の予混合気燃焼におけるすす生成速度に関する研究*

渡 明 煥^{*1}, 神 本 武 征^{*2}, 小 林 治 樹^{*2}

A Study on Soot Formation Rate in Premixed Combustion at High Pressures

Myung-hoan BAE, Takeyuki KAMIMOTO and Haruki KOBAYASHI

The soot formation rate at high pressures has been studied with a premixed propane-oxygen-inert gas combustion in a constant-volume vessel. The soot formation rate was measured by the laser extinction technique at the conditions of: 0.4 to 5.0 MPa for pressure, 1600 to 1900 K for temperature and 2.0 to 2.2 for the equivalence ratio. The burnt gas temperature was measured by the two-color method. It was found that the soot formation rate can be expressed by empirical pseudo first-order kinetics for surface growth even at high pressures in the present study, and that the rate constant of soot formation is only dependent on the temperature.

Key Words: Premixed Combustion, Combustion Products, Gaseous Fuel, Laser Extinction Technique, Soot Formation Rate, Rate Constant, Two-color Method

1. まえがき

従来すす生成に関するほとんどの研究は大気圧あるいはそれ以下の圧力で行われてきた。しかし燃焼機関から排出されるすすを低減するためには、実際の燃焼機関内と同等の高压下におけるすす生成に関する研究が必要であると考えられる。著者らは、前報⁽¹⁾で、プロパン-酸素-不活性ガスの予混合気燃焼を対象に圧力0.1～6.0 MPaの範囲において温度、圧力、当量比がすす生成割合に及ぼす影響を調べた。

本報では、圧力0.4～5.0 MPaと言う高压下のプロパン-酸素-不活性ガス予混合気燃焼におけるすす生成速度を求め、すす生成速度定数に及ぼす温度、圧力、当量比およびすす生成割合の影響について報告する。

従来すす生成速度については数多くの研究がある⁽²⁾

～⁽⁹⁾が、これらの研究によれば、すすの生長は表面生長反応に依存し、すす生成速度は燃料の種類や実験条件などによらず、式(1)に示すように見かけ上、表面生長に関する半経験的な1次の反応式で表現できる。またすす生成速度定数 k_{sg} は、燃料の種類、当量比、圧力、C/H比、最終のすす体積濃度などに関係なく、温度のみに依存すると言われている。

$$\frac{df_v}{dt} = k_{sg} (f_v^* - f_v) \quad \dots (1)$$

ここで、 f_v^* は最終のすす体積濃度である。しかしこれら研究は、Matzingら⁽⁶⁾が0.1～0.5 MPaの圧力範囲で行った研究以外は大気圧またはそれ以下の圧力における定常予混合火炎について行われているため、上記の結果が実際の燃焼系のような数十気圧の高压場にも同様に適用できるかどうかは不明である。

2. 実験装置および方法

2-1 実験装置 図1に定容燃焼容器およびすす濃度と燃焼ガス温度の測定光学系を示す。燃焼容器

* 原稿受付 平成元年4月3日。

^{*1} 正員、東京工業大学大学院。

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

は直径100mm、厚さ14mmのディスク形であり、周辺部に設けた8本の点火栓で燃料過濃のプロパン-酸素-不活性ガスの予混合気に同時点火する。8ヶの火炎を容器中心部に向けて伝ばさせ、燃焼が最後に行われる容器中心部の直径10mmの視野内の一点においてすす体積濃度の時間変化をレーザ透過光減衰法により測定する⁽¹⁰⁾。光源には直径0.8mmのHe-Neレーザ(波長 $\lambda=632.8\text{nm}$ 、出力5mW)のビームを用いた。レーザ・ビームは、図に示すように燃焼容器下側の石英窓から入射して燃焼ガスを透過し、光ファイバーを通して中心波長 $\lambda_0=635.1\text{nm}$ (半値幅3nm)のフィルター後方の光電子増倍管により検出される。ビームが火炎を通過する際にシュリーレン効果により多少屈折しても透過光が検出されるように、直径10mmの光ファイバーを用いた。しかし、このため火炎自発光の入射光量が多くなり、図3の曲線aに示すように光電子増倍管にはレーザ透過光と火炎中のすすからの自発光が重複して検出される。レーザ透過光とすすからの自発光を分離して測光するため、レーザ光源の後にブラッグ・セルを設け、レーザ・ビームを1kHzの周波数で断続的に入射した。図3の曲線bがブラッグ・セルにより入射レーザ光がカットされた場合の検出光、すなわちすすの自発光強度の時間変化である。よって曲線aと曲線bの差から透過率 τ を求め、これよりすす体積濃度 fv を式(2)に従って算出する⁽¹⁰⁾。

図1. 定容燃焼容器および光学測定系

$$fv = \frac{1}{6\pi L} \cdot \frac{\ln \tau \cdot \lambda}{Im \left[\frac{(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)} \right]} \quad \dots (2)$$

ここで L は光路長で、燃焼容器の厚さ14mmとした。また m はすすの複素屈折率で、 $1.56 - 0.52i$ とした⁽¹¹⁾。

燃焼容器下面の直径10mmの石英窓より出た自発光は、ビーム・スプリッター(反射率75%)により反射され、ハーフ・ミラーで2方向に分けられた後、実効波長 $\lambda_1=736.7\text{nm}$ と $\lambda_2=488.8\text{nm}$ の光に単色化される。各々の強度は光電子増倍管によりそれぞれ測光され、2色法による温度測定に用いられる⁽¹²⁾。

図2. 観測領域の高速度レーザ・シュリーレン写真

($\phi = 2.2$, $P_i = 0.78\text{MPa}$)

2・2 測定方法 本測定法で問題となるのは、1) 火炎前面における光路方向の曲率が測定値に影響を与えないか、2) 測定位置のガスが移動しないかの2点である。これらを検討するため、燃焼圧力線図と共に、直径10 mmの観察領域の火炎の高速度レーザ・シュリーレン写真の撮影を行った。図2は当量比 $\phi = 2.2$ 、初期圧力 $P_i = 0.78 \text{ MPa}$ の実験条件における火炎の高速度レーザ・シュリーレン写真である。これによると、観察領域には燃焼期間の最終段階において2～3ヶの層流火炎が明確な火炎面を形成して到達している。火炎面の前縁に沿って幅約0.6 mmの暗い領域が観察されるが、これが光路方向に沿う火炎の曲面部分に相当するものと考えられる。また火炎面はすす生成を観察する数十msにわたってほとんど移動しないことが分かる。以上より火炎面の曲率を有する部分は薄いので、この部分が測定位置に停滞しない限りその影響は小さく、また測定位置におけるガスの移動もほとんどないことが確認できた。従って、後火炎域の1点においてすす体積濃度の時間経過を観察すれば、すす生成速度が求められる。

図3には当量比 $\phi = 2.2$ 、初期圧力 $P_i = 0.78 \text{ MPa}$ の実験条件における典型的な測定例を示す。図の横軸の時間は点火以後の経過時間である。実効波長 λ_1 と λ_2 における自発光強度から燃焼ガス温度を算出する。すす体積濃度 f_v は、中心波長 $\lambda_0 = 635.1 \text{ nm}$ における曲線a、bより計算する。図中、最終の

図3. 典型的な測定データ例
($\phi = 2.2$, $P_i = 0.78 \text{ MPa}$)

すす体積濃度 f_v^* は、この例では250～300 msの期間の f_v の時間平均値として求めた。 f_v の曲線を見ると、 f_v は最初、緩やかに増加したのち急激に立ち上がる。この初期の f_v の緩やかな変化は、火炎面が測定点を通る際に火炎の光路方向の曲率によって生じたものと考えられる。よって、本実験ではこの部分の解析は除くことにする。

本実験では図3に見られるように、すす生成期間中燃焼圧力 P も燃焼ガス温度 T_{bg} も変化している。そこで、本論文では、 f_v の値が $(1/2) f_v^*$ となる時刻の圧力と温度をすす生成期間中の代表値として、それぞれ P^* 、 T_{bg}^* と表す⁽³⁾。温度の影響を調べる実験では、当量比 $\phi = 2.2$ で、窒素とアルゴンから成る不活性ガス中のアルゴンの体積割合を0.0、0.5および1.0と変化させた。当量比の影響は不活性ガスが全て窒素の場合について、当量比 ϕ を2.0、2.1、2.2と変化させて調べた。また燃焼圧力 P^* は初期圧力を変えることにより変化させた。

3. 実験結果および考察

3・1 すす生成速度定数に及ぼす各種因子の影響

図4に燃焼圧力 $P^* = 4.1 \pm 0.1 \text{ MPa}$ 、当量比 $\phi = 2.2$ 一定で、燃焼ガス温度 T_{bg}^* を1775 Kから1830 Kまで変化させた場合の結果を示す。上段には f_v/f_v^* の時間変化を、下段には $\ln(1 - f_v/f_v^*)$ の時間変化を示す。いずれの T_{bg}^* についても $\ln(1 - f_v/f_v^*)$ の時間に対する変化は f_v の立ち上がりの初期を除けば、ほぼ直線になっており、このことから表面生長に関する式(1)が本実

図4. すす生成速度定数 k_{sg} に及ぼす温度の影響

験の場合にも成り立つことが分かる。従って直線の傾きが生成速度定数 k_{sg} を表す。図から分かるように、各直線の傾きは互いに異なるので、 k_{sg} は少なくともすす生成初期段階を除けば温度 T_{bg}^* の関数と言うことができる。なお $T_{bg}^* = 1785\text{ K}$ の2つのデータについて f_v/f_v^* の立ち上がり時刻が異なるが、これは点火後、観察位置に火炎が到達する時期が約 10 ms ずれたためである。このように同じ条件であっても8々の火炎の伝ばの再現性が必ずしも良くないので、観察位置に火炎が到達する時期は実験の度に変動する。おおまかに言えば T_{bg}^* が高い方が火炎の伝ば速度が大きいので f_v/f_v^* の立ち上がりは T_{bg}^* の高い方が早くなる傾向がある。

図5に $\phi = 2.2$, $T_{bg}^* = 1745 \pm 5\text{ K}$ で、圧力 P^* を 2.1 から 3.4 MPa まで変化させた場合の結果を示す。プロパン-酸素-不活性ガス予混合気では圧力が高いほど層流火炎伝ば速度が遅くなるため、圧力が高いほど f_v/f_v^* の立ち上がりは遅くなる傾向がある。各直線の勾配はほとんど変わらず、従って圧力が異なっても当量比と燃焼ガス温度が同じならば、 k_{sg} はほぼ等しいことが分かる。本実験のような高圧下のすす生成においても、すす生成速度定数 k_{sg} は圧力にほとんど依存しないことになる。

Pradoら⁽¹³⁾によると広い当量比の範囲では、当量比の増加と共にすす生成速度定数 k_{sg} が僅かに増加する。図6に $T_{bg}^* = 1765\text{ K}$, $P^* = 3.0 \sim 3.5\text{ MPa}$ で当量比 ϕ を 2.0 , 2.1 および 2.2 と変えた場合の結果について、それぞれ典型的な2つのデータを示す。これら3つの当量比 ϕ については ϕ が小さいほど火炎伝ば速度が大きいので f_v/f_v^* の立ち上

がりは $\phi = 2$ のひとつのデータを除いて ϕ が小さいほど早くなっている。この図より本実験で変化させた狭い当量比の範囲では温度と圧力が同じならば、 k_{sg} に及ぼす当量比の影響は小さい。

式(1)によれば、すす生成速度はすす生成速度定数 k_{sg} と最終のすす体積濃度 f_v^* の関数になっている。Haynesら^(3,14)は、 C_6H_6 -空気と C_2H_4 -空気の2種類の予混合火炎におけるすす生成に関する実験を行い、すす生成速度定数 k_{sg} は最終のすす体積濃度に無関係であり、温度にのみ依存するとの結果を得ている。先に示したように k_{sg} に及ぼす圧力の影響は小さいので、 $\phi = 2.2$, $T_{bg}^* = 1745\text{ K}$ の場合について、 P^* を変化させて最終のすす体積濃度 f_v^* を大きく変化させた2つの場合の結果を比較してみた。

図7に示すように、 $\ln(1 - f_v/f_v^*)$ と時間の関係は圧力 $P^* = 2.9\text{ MPa}$ と 3.4 MPa の両者について等しく、本実験のような場合にも、 f_v^* は k_{sg} に影響を持たないことが確認された。

以上、すす生成速度定数 k_{sg} に及ぼす各因子の影響を調べた結果、高圧下においても k_{sg} は温度のみに依存し、温度が高くなると、 k_{sg} 値も大きくなることが分かった。

3・2 すす生成速度定数 k_{sg} 図8に横軸を燃焼ガス温度の逆数、縦軸を各条件における平均すす生成速度定数 $\bar{k}_{sg}$ として、本研究で得られた全てのデータのアレニウス・プロットを示す。ここで平均すす生成速度定数 $\bar{k}_{sg}$ は、各条件におけるすす生成期間中の k_{sg} の時間平均値である。この図のアレニウスプロットには大きなバラツキが見られる。この原因は各実験によってすす生成期間中の温度 T_{bg} の時間履歴が異な

図5. すす生成速度定数 k_{sg} に及ぼす圧力の影響

図6. すす生成速度定数 k_{sg} に及ぼす当量比の影響

るにもかかわらず f_v が $(1/2) f_v^*$ となる時刻の T_{bg}^* を代表温度としたこと、また $\ln(1 - f_v/f_v^*)$ と時間の関係がすす生成期間中に必ずしも完全な直線でないのに曲線の時間平均的な勾配から $\bar{k}_{sg}$ を求めたことによるものと考えられる。図8の定常火炎を対象とする他の研究においてもかなりのデータのバラツキは見られるが本論のバラツキほどではない。

また図の右側の縦軸 $t_{0.95}$ は、すす生成の始めから (f_v/f_v^*) が 0.95 に達するまでの時間を示す。見かけのすす生成期間 $t_{0.95}$ は式(1)が成り立つ場合、すす生成速度定数 k_{sg} と次の関係にある。

$$t_{0.95} = 3 / k_{sg} \quad \dots (3)$$

図8より $\bar{k}_{sg}$ は温度に強く依存し、温度と共に増加することが分かる。本実験ではデータのバラツキが大きいため正確な活性化エネルギーを求めるのは無理であるが、従来の結果との比較のため図8のプロットを通る平均的な直線から見かけの活性化エネルギーを求めると約 230 kJ/mol となる。

本実験の結果を図8中に直線で示す従来の実験結果(1), (2), (3)と比較、検討する。図8の直線(1)は、Matzingら⁽⁶⁾が C_2H_4 -空気の定常予混合火炎における当量比 1.89~2.19, 圧力 0.1~0.5 MPa の範囲で求めた実験結果である。代表

温度は本実験と同じ定義である。この研究における見かけの活性化エネルギーは 180 kJ/mol となっている。図中の直線(2)はBaumgartnerら⁽⁴⁾による同様な実験結果である。代表温度は測定した最高火炎温度を用いている。彼らは12種の炭化水素燃料を用い、燃料の種類、当量比、C/H比および温度が生成速度定数に及ぼす影響を調べた。その結果、生成速度定数に及ぼすこれら因子の影響は小さく、生成速度定数は温度のみの関数であると述べている。見かけの活性化エネルギーの値はMatzingら⁽⁶⁾の結果に近い。図中の直線(3)はHaynesら^(3,15)による4種の炭化水素燃料に対する実験結果である。この場合の見かけの活性化エネルギーは 168~210 kJ/mol である。

以上ように本実験で得られたすす生成速度定数を従来の結果と比較したところ、使用した燃料の種類、当量比、圧力などが異なるにもかかわらず、得られた見かけのすす生成の活性化エネルギーは互いに近い値を示すことが分かった。

4. まとめ

定容燃焼容器内のプロパン-酸素-不活性ガスの予混合気燃焼において、当量比 2.0~2.2, 圧力 0.4~5.0 MPa, 温度 1600~1900 K の範囲で、これらの因子とすす生成割合がすす生成速度に及ぼす影響を調べた。得られた主な結果は以下の通りである。

1) 圧力 0.4~5.0 MPa 範囲においても従来の実験結果と同じく、すす生成速度は次の表面生長速度式で表すことができる。

図7. すす生成速度定数 k_{sg} に及ぼす
すす生成割合の影響

図8. すす生成速度定数 k_{sg} のアレニウス・プロット

$$\frac{d f_v}{d t} = k_{sg} (f_v^* - f_v)$$

2) すす生成速度定数 k_{sg} は、圧力、当量比、すす生成割合とは関係なく、温度のみに依存する。

3) (f_v / f_v^*) が 0.95 に達するまでの時間は $3 / k_{sg}$ と表せ、温度のみに依存する。

本研究を遂行するに当たり、費用の一部を日本機械学会 R C 8 6 「高性能化ディーゼル機関の排出物質低減に関する研究分科会」の補助に依った。

参考文献

1. 褒・神本・小林, 機論, 54-508, B, (昭63-12) 3542.
2. Bockhorn, H., ほか3名, 20th Symp. (Int.) on Comb. The Combustion Institute, (1984), 979.
3. Haynes, B. S. and Wagner, H. Gg., Zeit. fur Phys. Chemie Neue Folge 133, (1982), 201.
4. Baumgartner, L., ほか3名, 20th Symp. (Int.) on Comb. The Combustion Institute, (1984), 959.
5. Bockhorn, H., ほか2名, 21th Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Institute, (1986), 1001.
6. Matzing, H., and Wagner, H. Gg., 21st Symp. (Int.) on Comb. The Combustion Institute, (1986), 1047.
7. Homann, K. H., 20th Symp. (Int.) on Comb. The Combustion Institute, (1984), 857.
8. Wager, H. Gg., Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties, NATO Conference Series VI, Vol. 7, (Lahaye, J. and Prado, G., Eds.), Plenum Press, (1983), 171.
9. Baumgartner, L., ほか2名, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, (1983), 1077.
10. 褒・神本・小林, 機論, 53-493, B, (昭62-9), 2884.
11. Dalzell, W. H., and Sarofim, A. F., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 91, (1969), 100.
12. 松井・神本ほか2名, 機論, 44-337, (昭53-1), 228.
13. Prado, G., ほか3名, 18th Symp. (Int.) on Comb. The Combustion Institute, (1981), 1127.
14. Haynes, B. S., ほか2名, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, (1980), 585.
15. Bonne, U., and Wagner, H. Gg., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, (1965), 35.