ディーゼル燃焼火炎中のCNバンドスペクトルと
ディーゼル排ガス中のNO_x生成の関係*舟津浩二^{*1}, 芳賀一郎^{*2}, 永瀬和彦^{*3}Relationship Between NO_x Formation in Diesel Exhaust
and CN Band Spectra in Diesel Combustion Flames

Kohji FUNATSU, Ichiro HAGA and Kazuhiko NAGASE

We inserted an optical fiber into the combustion chamber of a DI engine and investigated the diesel flame spectra. The engine, with a water spray device attached in the intake pipe, was operated under various ignition timings, and the relationships among the intensity of CN band spectra, NO_x concentration in the diesel exhaust and the flame temperature were investigated. As a result, a correlation was found between CN band spectra and NO_x concentration. From this correlation, we confirmed that the diesel exhaust contains not only NO_x generated by the "Zeldovich mechanism", but also "prompt NO_x". We also confirmed that to reduce "prompt NO_x", it is not effective to retard the ignition, but it is effective to spray water into the combustion chamber in high-load operations.

Key Words: Internal Combustion Engine, Diesel Engine, Combustion Phenomena, Combustion Flame, Diesel Combustion, Diesel Emission, Nitrogen Oxides, Spectroscopy, Spectroscopic Analysis

1. 緒 言

ディーゼル排出物中のNO_xの低減のためには、NO_xの生成機構を解明することが重要である。ディーゼル排出物中のNO_xの生成機構を解明するには、燃焼現象を物理的側面と化学的側面の両方から解明していく必要がある。ディーゼル排出物中のNO_xについては、そのほとんどが"thermal NO_x"であると考えられ、周知の"Zeldovich機構"によって生成されると説明されてきた。しかし、ディーゼルの燃焼反応は高温高压の密室で瞬時に行われるため、その解明は非常に困難である。そのため、ディーゼル排出物中のNO_xの現象解明は、物理的側面に比べて化学的側面からはほとんど行われていない。また、ディーゼル燃焼中に生成される、炭化水素化合物の化学反応で生じるさまざまなバンドスペクトルの多くは紫外および可視光域に存在し、その分光分析はすすや輝炎に妨げられ困難とみなされてきた⁽¹⁾。このため、ディーゼル火炎の分光分析

は、限られた運転条件、限られた波長域でのみ行われてきた⁽²⁾。

先に、著者らはストリークカメラを用い、直噴形機関の燃焼火炎についての、一連の研究を行ってきた⁽³⁾。その結果、低速、低負荷の限られた運転モードではあるが、燃焼火炎中のさまざまな中間生成物から出射されると思われるバンドスペクトルの存在を明らかにした⁽⁴⁾。さらに、それらバンドスペクトルの定量評価を試み、NO_xの生成に中間化合物として関与していると思われるCNなどの物質の存在を指摘した⁽⁵⁾。

本実験では、高速、高負荷で機関を運転し、ディーゼル燃焼火炎中のCNバンドスペクトルの光強度を定量的に評価した。着火時期をいろいろ変化させた場合、また、水噴射を行った場合に、CNバンドスペクトルとNO_x濃度の相関を調査した。加えて、火炎温度とNO_x濃度の相関を調査した。その結果、CNバンドスペクトルとNO_x濃度の間に一定の関係が認められた。また、水を燃焼室内に噴射したときに、CNバンドスペクトルとNO_x濃度の間に、特定の関係があることを確認した。

* 原稿受付 平成6年10月17日。

^{*1} 正員, (財)鉄道総合技術研究所 (〒185 国分寺市光町2-8-38)。^{*2} (財)鉄道総合技術研究所。^{*3} 正員, 金沢工業大学機械工学科 (〒921 石川県石川郡野々町扇が丘7-1)。

2. 実験装置

2.1 ストリークカメラシステムによる火炎の分光方法

2.1.1 ストリークカメラシステム 図1は使用されたストリークカメラシステムの概念図を示す。機関の燃焼室に挿入した耐熱性光ファイバ(以下「燃焼検知器」と記す)によって検知されたディーゼルの火炎像を、分光器で特定波長範囲の光に分光して、ストリークカメラに入射する。ストリークカメラに入射された光は、光電面で電子に変換され、加速電極で加速された後、偏向場に加圧される。偏向場に加圧される電位の変化に応じて、電子は時間経過とともにその位置を変化させながら掃引され、マイクロチャンネルプレート(MCP)と呼ばれる光電子増倍管で増幅された後、蛍光面に再び光学像として蓄積される。偏向場に加圧される電圧は、クランク角検知器から出される回転パルス指令で制御されており、火炎の分光スペクトルは、波長と時間(行程)に関しての二次元の光学像として蛍光面上に投影される。光の強さは蛍光面に残される残像の輝度の変化として表される。ディーゼル火炎の紫外域の分光スペクトルは光強度が非常に弱い。スペクトル測定上の困難を克服するため、ストリークカメラには前述のMCPが組み込まれている。また複数の行程についての火炎像を重ねて記録することが可能である。測定後SIT高感度カメラによって蛍光面上の残像は再生され、特殊な解析装置によって、火炎の生成時期と波長および光エネルギーの強さをパラメータとして定量的に解析される。

2.1.2 火炎の分光スペクトルの定量評価方法

前記の方法で得られた光エネルギーの強さは絶対的なものではない。加えて燃焼室に挿入した燃焼検知器の

入射端(窓)にすすが付着する。このすすによる光エネルギーの透過減衰量は波長依存性が著しい⁽⁶⁾。それゆえ、火炎の分光スペクトルの正しい定量評価を行うためには、窓に付着したすすによる減衰の影響を考慮せねばならない。

ストリークカメラによる測定終了後、すすが窓に付着したままの状態、燃焼検知器を機関から取り外す。実験時にクランク角検知器から出される機関回転パルスと同じ周波数パルスを得るために、パルス発振器をストリークカメラに接続し、ストリークカメラのすべての動作条件を実験時と同じ状態に置く。すすが窓に付着した状態のままの燃焼検知器を通して、標準光をストリークカメラに入射させる。このような方法で、標準光をストリークカメラで計測した値と、標準光の分光照度とを対比することにより、システムの入射光に対する較正を行うことができる。

なお、通常の測定では燃焼検知器の窓に付着したすすの量は、機関が熱的平衡状態に達した後はほとんど変動しない。しかし、時として測定中にすすが窓から一挙にはく離することがある⁽⁶⁾。そのような場合はすすの減衰量の評価に誤差が生じたり、ストリークカメラの較正が正しく行われない可能性もあるが、これはやむをえない。

2.2 水噴射装置 ディーゼル排ガス中の NO_x を低減するのに、燃焼室に水を噴射するのが効果的とされているが⁽⁷⁾、そのメカニズムはいまだ明確ではない。そこで、さまざまな水の噴射条件下でCNバンドスペクトルと NO_x 濃度の関係を調査した。図2は水噴射装置の略図を示す。図2のように、水の噴射装置は吸入空気管に取り付けられている。この装置はクランク角検知器から出される回転パルスで制御されており、水の噴射時期は吸気弁開時に燃焼室に直接水が噴

図1 ストリークカメラシステム概念図

射されるように調整される。水の噴射圧は0.03 MPaに設定した。水の噴射量はその噴射期間で制御され、燃料に対して体積割合で24% (以下“vol.%”という)と41 vol.%に設定した。

2・3 火炎温度の測定 ディーゼルの火炎の温度測定には、通常二色法が広く用いられる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本実験では、以前に著者らが提案し、前述のスペクトル解析装置をそのまま流用して実験の実施が可能な多色法⁽⁶⁾を火炎温度の見積りに用いた。燃焼検知器で採光したディーゼル火炎を分岐バンドルファイバで分波し、特定波長の光のみを通す、半値幅の小さなバンドパスフィルタを前置した光電変換素子に導く。この光電変換素子の測定値を、標準光源による光電変換素子の出力較正值と、検知器の窓に付着したすすによる光の透過減衰量で補正して⁽⁶⁾、各波長での光強度を分光照度で求めた。求められた各波長の光強度から多色法により燃焼火炎温度を算出した。

2・4 供試機関等の装置 機関はJR ディーゼル動車用標準直噴形機関、DMF 15 HSA-DI タイプをモデルとした単筒機関で、その諸元を表1に示す。過給は外部電源駆動の圧縮機で行われ、燃料噴射装置は噴射圧および噴射時期をそれぞれ独立して任意に設定可能な、電子噴射制御装置⁽¹⁰⁾を用いた。図3に燃焼室内に挿入した燃焼検知器の状態を示す。検知器の視野は、燃焼室内すべての火炎を採光するほど広くはない。しかし、着火直後からのほとんどの火炎の挙動はとらえることができる。また、NO_x濃度の測定については、非分散形赤外線分析計(堀場製作所製)を使用した。単筒機関直後の排気管直管部にサンプリングプローブを直角に挿入し、採取した排気ガスをヒートフィルター、

加熱配管を通して直接、連続的に分析計に導いた。

3. 実験方法

本実験でのストリーク管の分光感度域は200~850 nmである。バンドスペクトルの測定範囲は400~438 nmの波長範囲に限定した。有機開放火炎中のこの波長域にあるバンドスペクトルと同じバンドがディーゼル火炎中にも存在すると推定した。また、NO_xの生成に深く関与していると思われるCNから放射される、418.1 nmと419.7 nmのバンドスペクトルと、同じく中間生成物として関係していると思われるCH-ラジカルから放射される、431.4 nmのバンドスペクトルを測定した⁽¹¹⁾。測定において微弱な紫外域の火炎の光エネルギーを正確に検出するために、燃焼100行程分の火炎像について解析を行った。ストリークカメラの時間分解能は機関の行程に換算した場合に1.22°CAになるように設定した。

機関は1600 rpmの高速で運転した。燃料噴射圧は58.8 MPa、ノズルの開弁圧は52.0 MPaに設定した。

表1 機関の諸元

Items	Type and dimension
Combustion chamber	Direct injection
Number of cylinders	1
Bore	140 mm
Stroke	160 mm
Rated speed	1600 rpm
Rated output	31 kW

図2 水噴射装置の概念図

図3 燃焼検知器の挿入状況

全負荷のような高噴射量での運転は、燃焼検知器の窓に多量のすすの付着を引き起こす。それゆえ、燃料の噴射率は44.9%(0.0748 cc/cycle), 52.5%(0.0875 cc/cycle), 64.7%(0.1012 cc/cycle), および80.1%(0.1336 cc/cycle)に設定した。シリンダ内圧を監視しつつ、圧力上昇点が -5°CA から $+5^{\circ}\text{CA}$ までの間になるように噴射始め時期を制御し、それぞれの条件下で排気ガス中のNO_x濃度と、火炎のスペクトルを測定した。その後、直ちに機関を同じモードで運転し、水を噴射した状態で、排気ガス中のNO_x濃度と火炎のスペクトルを測定した。火炎のスペクトルの測定後、同じ運転モードで火炎温度を測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 バンドスペクトルの評価 図4は機関を着火時期TDC、負荷52.5%で運転したときに、紫外と可視光域の境界付近での、ストリークカメラで測定した燃焼火炎のスペクトルを示す。図4の縦軸は光強度を分光照度で示す。また、燃焼検知器の窓に付着したすすの影響は考慮されている。図4において、二つのCNバンドスペクトルの中心波長と一致する418.1 nmと419.7 nmのバンドスペクトルの存在については、必ずしも明確であるわけではない。CNバンドスペクトル付近の波長の光エネルギーはCNから放射されたものと、輝炎のものとの合計値である。そこで、本実験におけるCNバンドスペクトルの評価は次のような方法で行われた。

図4において、CNバンドスペクトルの中心波長での光強度が照度で測定される。次に中心波長の両側

2.8 nmの中のバンドスペクトルを含めた光強度の平均値を照度で表す。CNバンドスペクトルの中心波長での照度が、中心波長の両側2.8 nmの波長範囲での平均照度より高いときに限り、二つの分光照度の差をCNバンドスペクトルの定量的な値として評価した。

4.2 CNとCH-ラジカルバンドスペクトルの挙動

一般に燃焼ガス中の“thermal NO_x”には、“Zeldovich機構”によって生成されるNO_x（以下“Zeldovich NO_x”と記す）と、反応過程でCN、CH-ラジカルなどの中間生成物が介在する“prompt NO_x”があるといわれている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。しかしディーゼル燃焼においては“Zeldovich NO_x”と“prompt NO_x”の生成割合は明らかにされていない。本実験ではCN、CH-ラジカルから出射されるバンドスペクトルの挙動とNO_xの生成量の関係を調査することにより“prompt NO_x”発生機構がある程度まで推定できると考えられる。図5は機関を負荷52.5%、着火時期TDCで運転したときに、二つのCNバンドスペクトルとCH-ラジカルバンドスペクトルの発生状況を照度で表している。図5に示すように、CNとCH-ラジカルバンドスペクトルの存在は燃焼行程のほぼ全範囲で認められた。さらにこれら三つのバンドスペクトルは、ほぼ同じ燃焼行程で、かつ同じような光強度をもって現れている。機関を他の着火時期で運転したときも、同じような傾向が観察された。これらの事実から、CNとCH-ラジカルは、ディーゼル排出物中のNO_xの生成に深く関係していると推定される。

4.3 着火時期の変化に対するバンドスペクトルの挙動

図6は負荷52.5%で着火時期をいろいろ変

図4 紫外と可視光域の境界付近のディーゼル火炎の分光スペクトル (負荷52.5%, 着火時期TDC)

図 5 CN バンドスペクトルと CH-ラジカルのバンドスペクトルの光強度の測定結果
(負荷 52.5%, 着火時期 TDC)

化させて機関を運転した場合の、418.1 nm と 419.7 nm の CN バンドスペクトルの平均光強度と、燃焼行程の関係を示す。図 6 に示すように、CN バンドスペクトルの発生状況は、着火時期の影響をほとんど受けない。しかし、その光強度は増加している。着火時期を +3°CA に設定したときの、CN バンドスペクトルの光強度はやや低い。これは実験中に燃焼検知器の窓に付着したすすが、瞬間的にはく離れたことが原因と推定される。

4・4 水を噴射した場合の CN バンドスペクトルの挙動 水の噴射は、燃焼状態に大きな影響を及ぼす。実験中、燃焼検知器の窓に多量のすすの付着・はく離が繰返されているものと思われ、火炎のスペクトルの測定値にも著しい影響を及ぼす可能性がある。負荷 52.5% で着火時期を変化させて機関を運転し、燃料噴射の 24 vol.% に相当する水噴射を行った場合の、燃焼行程と CN バンドスペクトルの関係を図 7 に示す。図 7 に示すように、CN バンドスペクトルの発生頻度と光強度は、水噴射によりおおむね減少する。図 8 は水の噴射量が 41 vol.% に増加したときの、CN バンドスペクトルの発生状況を示す。着火時期を +3°CA および +5°CA に設定したときは、極めて短い期間に限って、著しく光強度の高いバンドスペクトルが観察される。おそらくこれは、燃焼検知器の窓に付着したすすが一時的にはく離れたことにより、観察されたものであると思われる。水の噴射量を増大すると、CN バンドスペクトルの発生頻度と、光強度は低下する。

4・5 CN バンドスペクトルの光強度と NO_x 濃度の関係 着火時期と燃料噴射量の両方を変化させて機関を運転したときに、全燃焼行程で測定された 418.1 nm と 419.7 nm の CN バンドスペクトルの平均光強度の合計値(以下「CN バンドの合計値」と記す)と、排ガス中の NO_x 濃度との関係を図 9 に示す。図 9 に示すように、着火時期の遅角は NO_x 濃度を減少させる。

図 6 着火時期を変化させたときの CN バンドスペクトルの平均光強度と燃焼行程の関係(負荷 52.5%)

機関を 52.5% 以上の負荷で運転したとき、着火時期の遅角は CN バンドの合計値をやや増加させる傾向にあるが、44.9% のような低負荷では、逆に減少させる傾向にある。負荷 44.9% の実験で測定された CN バンドスペクトルの光強度は、52.5% 負荷の場合よりもわずかに高い。これは、負荷 52.5% の実験を実施したときにトラブルが発生し、燃料噴射ノズルを同一仕様のものと交換したが、この噴射ノズルの若干の個体差に起因しているものと思われる。

図7 24 vol.%の水噴射を行ったときのCNバンドスペクトルの平均光強度と燃焼行程の関係 (負荷52.5%)

図8 41 vol.%の水噴射を行ったときのCNバンドスペクトルの平均光強度と燃焼行程の関係 (負荷52.5%)

排ガス中のNO_x濃度と、CNバンドスペクトルの挙動は、水噴射により次のような影響を受ける。図10は負荷52.5%で着火時期を変化させて機関を運転したときの、CNバンドの合計値とNO_x濃度の関係を示す。図10に示すように24 vol.%の水噴射はNO_x濃度を減少し、CNバンドの合計値をおおむね減少させる傾向にある。水噴射量が増加するにつれて、NO_x濃度はより減少するが、同じ傾向がCNバンドの合計値にも認められる。このような傾向は、他の負荷で機関を運転したときにも認められた。

4・6 火炎温度の計算とその結果 5色の火炎の分光スペクトルを測定して、多色法により燃焼火炎の温度を調査した。図11はその一例として、負荷52.5%の測定結果を示す。5色のスペクトルの波長は590, 670, 840, 990 nmおよび1170 nmであった。図11に示すように、着火時期が遅くなるほど火炎温度は低くなる。着火時期を-5°Cに設定したときは、火炎温度はやや低くなった。これは、燃料噴射制御装置が強いノイズ等外乱の影響を受け、燃料噴射量がわずかでは

図9 CNバンドスペクトル平均光強度の全燃焼行程での合計値とNO_x濃度の関係

あるが一時的に変動したためと思われる。さらに、各着火時期で水噴射の条件をいろいろ変化させて機関を運転したときの、火炎温度の測定結果の一例を図12に示す。図12に示すように、火炎温度は水噴射により低下する傾向にある。

4・7 NO_xの生成機構 前述の結果から次のよう

図 10 水噴射を行った場合の CN バンドスペクトル平均光強度の全燃焼行程での合計値と NO_x 濃度の関係 (負荷 52.5%, 着火時期 TDC)

図 11 着火時期を変化させた場合の多色法による火炎温度の測定結果 (負荷 52.5%)

図 12 水噴射を行った場合の多色法による火炎温度の測定結果 (負荷 52.5%)

なことがいえる。高負荷において、着火時期の遅角は NO_x 濃度を減少し、火炎温度を低下させることから、“Zeldvich NO_x”を抑制すると推定される。また CN バンドの合計値は逆に増加することから、着火時期の遅角は“prompt NO_x”を抑制しないと推定される。

対照的に低負荷においては、着火時期の遅角は、NO_x 濃度を減少させるとともに火炎温度も低下させ、CN バンドの合計値を減少させることから、“Zeldvich NO_x”と“prompt NO_x”の両者を抑制すると推定される。

水噴射はすべての運転モードにおいて排ガス中の NO_x を減少させ、CN バンドの合計値と火炎温度も減

少させる。この事実から、“Zeldvich NO_x”と“prompt NO_x”の両者とも水噴射により抑制されると推定した。

5. 結 論

実際の機関の運転モードに近い条件で単筒直噴形機関を運転し、燃焼室に挿入した光ファイバで火炎のスペクトルを検知した。検知した火炎のスペクトルをストリークカメラシステムを用いて解析し、火炎中に中間生成物として存在し、NO_x の生成に関与すると推定される CN の影響を評価するために、CN と CH-ラジカルバンドのスペクトルと、NO_x 濃度および火炎

温度との関係を調べた。その結果、以下のようなことがわかった。

(1) CN と CH-ラジカルバンドのスペクトルはすべての燃焼行程においてほとんど同じ時期に発生する。またその光強さもほぼ等しい。この事実から、CN と CH-ラジカルは NO_x の生成に関与しているものと推定される。

(2) CN バンドスペクトルの発生状況は、着火時期によりほとんど変わらない。着火時期の遅角は、高負荷の運転では CN バンドの合計値を増加させ、低負荷では逆に低下させる傾向にある。

(3) 着火時期の遅角は火炎温度を低下させる傾向にある。着火時期が CN バンドの合計値に影響を及ぼす可能性があるという、(2)項の結果を考慮すると、高負荷の場合には、着火時期の遅角は“Zeldvich NO_x”を抑制するが“prompt NO_x”は抑制しないと推定される。逆に、低負荷の場合には、着火時期の遅角は“Zeldvich NO_x”と、“prompt NO_x”の両者を抑制する可能性がある。

(4) 水の噴射は CN バンドの合計値と火炎温度をすべての運転モードで減少させる。これらの関係から“Zeldvich NO_x”と、“prompt NO_x”の両方が水噴射により抑制されていると推定される。

本研究に際しては、ストリークカメラの適用について浜松ホトニクス(株)の小石結氏に多くの技術指導を受けた。水噴射装置については、北大の村山教授にご指導、ご協力を得た。実験の実施に際しては、(株)テスの磨田啓氏、平出幸一氏、東京電機大の平成4年度卒論生 佐藤恭教、守田雄介の各氏にご協力を得た。ここに感謝の意を表す。

文 献

- (1) Heinrich, G., ほか2名, *Motertech. Z.*, **39**-9(1978), 385.
- (2) Lyn, W. T., *J. Inst. Pet.*, **43**-398(1957), 25.
- (3) Nagase, K. and Funatsu, K., *Trans. ASME, J. Eng. Gas Turbines Power*, **3**-110(1988), 393.
- (4) 舟津・ほか2名, 機論, **57**-534, B(1991), 250.
- (5) Nagase, K. and Funatsu, K., 1990-*Trans. SAE*, No. 901615, 3-99(1991), 1952.
- (6) Nagase, K., ほか3名, 1985-*Trans. SAE*, No. 851560 (1986), 5817.
- (7) 金野・ほか3名, 機論, **57**-534, B(1991), 773.
- (8) Uehara, O. A., ほか3名, *Trans. ASME*, **68**-1(1946), 7.
- (9) 松井・ほか3名, 機論, **44**-377(1978), 228.
- (10) 永瀬・ほか3名, 機論, **53**-486, B(1987), 659.
- (11) Robinson, J. W., *Handbook of Spectroscopy*, **1**(1979), 760, CRC Press, FL.
- (12) 平野, 燃焼学, (1986), 185, 海文堂.
- (13) 通商産業省立地公害局監修, 二訂・公害防止対策要説 [大気編], (1990), 15, 産業公害防止協会.