

1. 目的

燃料を燃焼させて、発生する熱エネルギーを応用した工学機械は、現在でも数多く存在する。自動車や航空機のエンジン、発電所のガスタービンの燃焼器、家庭内のコンロやストーブなど普段目にするものも多い。一般に燃焼機器においては、燃焼温度が高いことが望まれる。したがって、どの種類の燃料をいかなる条件で燃焼させることが最も効率が良いかを知ることが基礎知識として必要となる。

また、近年では環境問題に対する注目が増しており、特に物を燃やす行為に対しては風当たりが厳しくなっている。そのため、燃焼を行なううえで、燃焼温度を重視するだけでなく燃料使用量および有害燃焼ガスの低減に対する要求は日増しに強くなってきている。

よって、このような社会環境も踏まえ、今回の実験（実習）では空気比を変化させることによる燃焼温度および燃焼ガスの成分変化を、断熱火炎を仮定したコンピュータプログラムを用いて数値化解析を行うことで確認・考察する。

燃焼の基礎条件については、前期に行なった機械工学実験・熱エネルギー1「バーナー火炎構造の測定と解析」での層流火炎と同様とする。

2. 燃焼条件

2.1 実験；熱エネルギー1

[層流火炎用バーナーの諸元]

燃料：メタン（ CH_4 ）

酸化剤：標準空気（ O_2 20.76%， N_2 79.24%）

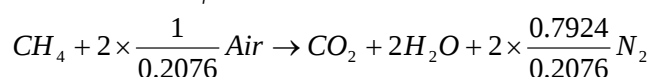
バーナー：予混合式、ノズル内径 5 mm

流量：フロート式流量計で調整

空気流量： $Q_a = 1.06 \text{ l/min}$

燃料流量： $Q_f = 0.124 \text{ l/min}$

実際空気量： $A = \frac{Q_a}{Q_f} = 8.55$



理論空気量： $A_{th} = 2 \times \frac{1}{0.2076} = 9.64$

空気比： $\alpha = \frac{A}{A_{th}} = 0.887$

当量比： $\phi = \frac{1}{\alpha} = 1.13$

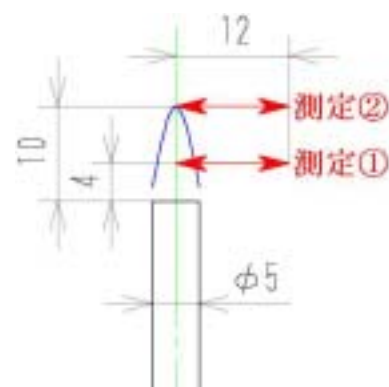


図1 火炎温度測定点

バーナー口より高さ 4.0 mm での火炎温度分布と火炎のトップ（バーナー口より高さ 10.0 mm）の 2 ヶ所である。バーナーの中心点から 12 mm の位置から 5 mm の位置までは 1 mm 刻みで、5 mm から中心点までは 0.5 mm 刻みで温度を測定していく。（図1参照）

実験では白金—白金ロジウム熱電対（直径 50 μm ）を用いたが、Pt・Rh-Pt 熱電対では 1600 までしか温度測定は行なえず、火炎温度がそれ以上になっても光や熱の放射によってエネルギーが失われるため、熱電対の温度は 1600 以下にとまる。したがって、熱電対温度を求めた上で Kaskan の補正法を用いることによって正しい温度を求めた。

図2および表1に熱エネルギー1の実験において求めた、層流火炎の火炎温度を示す。

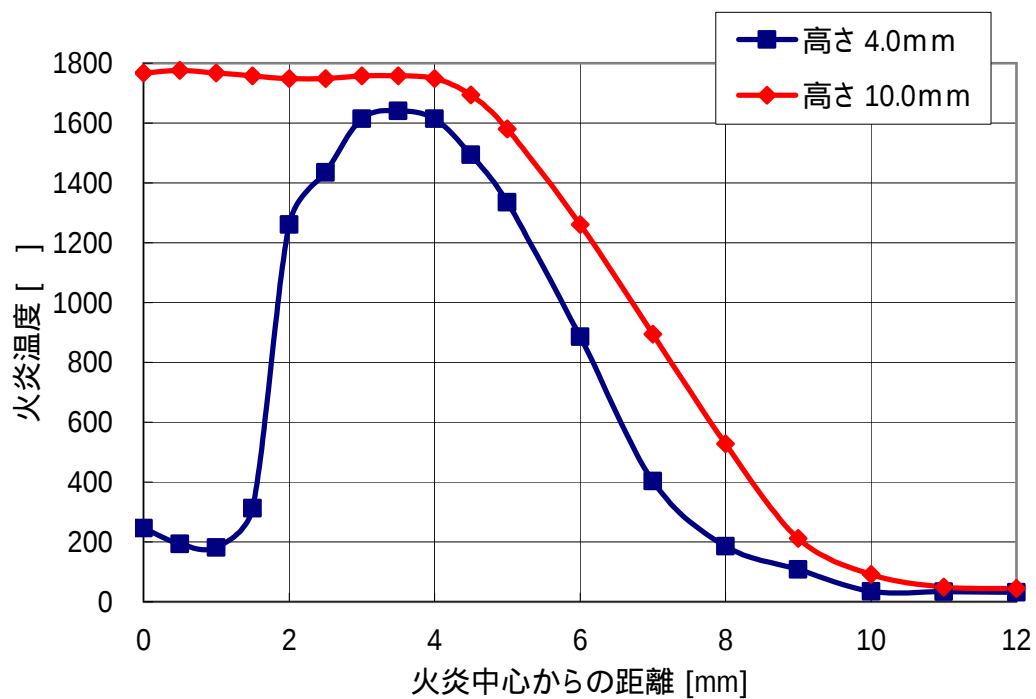


図2 層流火炎の温度分布の比較

表1 測定火炎温度

火炎中心軸からの 距離 [mm]	高さ 4.0mm		高さ 10.0mm	
	探針の温度 [°C]	火炎の温度 [°C]	探針の温度 [°C]	火炎の温度 [°C]
12	31.4	31.6	44.4	44.6
11	33.2	33.4	49.1	49.3
10	34.9	35.1	91.2	91.6
9.0	107.3	107.7	210.8	211.8
8.0	184.6	185.4	522.3	528.5
7.0	400.3	403.7	871.1	894.3
6.0	863.1	885.7	1203	1261
5.0	1268	1335	1475	1580
4.5	1403	1494	1568	1694
4.0	1503	1614	1612	1748
3.5	1525	1641	1619	1757
3.0	1503	1614	1619	1757
2.5	1353	1434	1612	1748
2.0	1203	1261	1612	1748
1.5	310.9	312.9	1619	1757
1.0	181.1	181.9	1627	1767
0.5	192.7	193.6	1634	1776
0.0	244.8	246.1	1627	1767

2.2 断熱燃焼温度の概略値計算

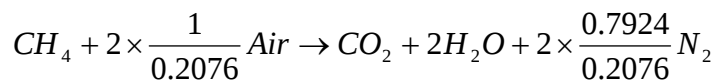
本実習ではコンピュータプログラムを用いて、比熱の変化や気体の熱解離などを細かく計算した結果を得たが、コンピュータを用いずに概略的に行なった燃焼温度の計算を以下に示す。

(1) 燃焼温度

はじめに、今回使用する燃料であるメタンガス (CH_4) を燃焼させた際の理論上の燃焼温度の概略値を求めてみることにする。

まず、理論燃焼温度 T_{th} を求める。

燃焼の反応式は、



また、燃焼ガス中 H_2O は水蒸気の状態にあるので、 CH_4 の反応熱は低発熱量を用いる。表2より CH_4 の低発熱量は $H_l = 802.3 \text{ MJ/kmol}$ である。今、 T_{th} が 2200K と 2400K の間にあると仮定して、それぞれの温度における燃焼ガスの各成分の平均比熱を表3より読み取る。ただし、常温を 298K とする。

したがって、 2200K における燃焼ガスの全エンタルピー変化は、

$$\left(1 \times 0.05446 + 2 \times 0.04366 + 2 \times \frac{0.7924}{0.2076} \times 0.03332 \right) \times (2200 - 298) = 753.5 \text{ [MJ/kmol]}$$

同様に、 2400K における燃焼ガスの全エンタルピー変化は、

$$\left(1 \times 0.05509 + 2 \times 0.04454 + 2 \times \frac{0.7924}{0.2076} \times 0.03361 \right) \times (2400 - 298) = 842.4 \text{ [MJ/kmol]}$$

よって、 $2200 < T_{th} < 2400 \text{ [K]}$ であることがわかった。したがって、理論燃焼温度は直線内挿より、

$$T_{th} = 2200 + \frac{802.3 - 753.5}{842.4 - 753.5} \times (2400 - 2200) = 2310 \text{ [K]}$$

と求められる。

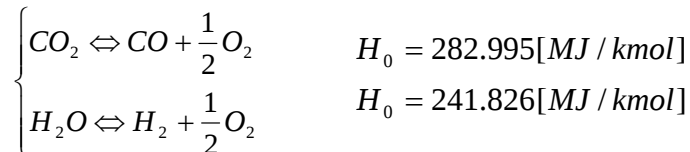
表2 気体燃料の発熱量³⁾

燃料名	分子式	状態	標準生成熱*		高発熱量*		低発熱量*		沸点** [°C]
			[MJ/ kmol]	[MJ/ kg]	[MJ/ kmol]	[MJ/ kg]	[MJ/ kmol]	[MJ/ kg]	
水素	H_2	気体	0.000	0.000	285.8	141.8	241.8	119.9	-252.7
グラファイト	C	固体	0.000	0.000	393.5	32.76	393.5	32.76	
イオウ	S	"	0.000	0.000	296.8	9.258	296.8	9.258	
一酸化炭素	CO	気体	-110.5	-3.946	283.0	10.10	283.0	10.10	-192
メタン	CH_4	"	-74.84	-4.665	890.3	55.51	802.3	50.01	-161.6
エタン	C_2H_6	"	-84.66	-2.816	1559	51.87	1428	47.48	-88.9
プロパン	C_3H_8	"	-103.8	-2.355	2220	50.35	2043	46.35	-42.1

表3 平均定圧比熱 (1 atm) [MJ/kmol・K]³⁾

T [K]	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	SO ₂
298	.02914	.03713	.02937	.02884	.03358	.02912	.03987
400	.02924	.03935	.02973	.02904	.03385	.02914	.04170
600	.02963	.04277	.03062	.02920	.03476	.02947	.04486
800	.03025	.04546	.03156	.02929	.03584	.02999	.04725
1000	.03090	.04760	.03235	.02947	.03702	.03057	.04905
1200	.03153	.04932	.03300	.02971	.03823	.03117	.05041
1400	.03207	.05074	.03355	.03000	.03943	.03171	.05148
1600	.03255	.05191	.03401	.03036	.04059	.03219	.05233
1800	.03297	.05289	.03441	.03073	.04169	.03261	.05303
2000	.03334	.05373	.03479	.03110	.04271	.03299	.05362
2200	.03366	.05446	.03513	.03147	.04366	.03332	.05412
2400	.03394	.05509	.03544	.03184	.04454	.03361	.05456
2600	.03420	.05564	.03574	.03219	.04534	.03388	.05494
2800	.03442	.05614	.03603	.03252	.04608	.03411	.05528
3000	.03462	.05658	.03631	.03284	.04677	.03432	.05559
3200	.03481	.05697	.03657	.03315	.04740	.03452	.05586
3400	.03497	.05734	.03683	.03344	.04799	.03469	.05612

しかし、燃焼温度が高温になると (1400 以上) , 燃焼生成物中の安定分子 ; CO₂, H₂O の一部はそれぞれ CO および O₂, H₂ および O₂ に熱解離し始める .



解離反応 (右向き反応) はいずれも吸熱を伴うので , 高温になるほど解離度は大きくなり , それに応じて燃焼温度を低下させる方向に働く . このように , 完全な断熱系で燃焼反応が起こり , 解離が平衡に達した状態で到達しうる燃焼温度を断熱平衡燃焼温度といい T_{eq} で記す . 断熱平衡燃焼温度は , 理論燃焼温度よりも低くなるのが一般的であるが , 燃焼ガスの温度が冷却すると逆反応が起こり発熱を起こす . したがって燃焼全過程では発熱量は保存され , 損失はない .

解離前のモル数に対する解離したモル数の割合を解離度 γ とする . 表 4 に γ の例を示す .

表4 解離度 γ [%]³⁾

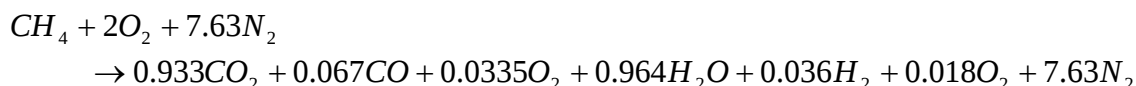
T [K]	CO ₂ の 分 圧				H ₂ O の 分 圧			
	0.03	0.05	0.10	0.20	0.03	0.05	0.10	0.20
1600	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1800	1.1	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
2000	3.7	3.2	2.5	2.0	1.4	1.2	0.9	0.7
2200	9.9	8.4	6.7	5.4	3.4	2.9	2.3	1.8
2400	20.9	18.1	14.7	11.9	7.2	6.1	4.9	3.9
2600	36.6	32.2	26.9	22.3	13.2	11.3	9.1	7.3
2800	54.0	48.9	42.2	35.8	21.5	18.6	15.2	12.3
3000	69.4	64.6	57.7	50.7	31.7	27.8	23.0	18.9
3200	80.6	76.8	70.9	64.3	43.0	38.3	32.3	27.0
3400	87.9	85.1	80.6	75.2	54.1	48.9	42.2	35.9

燃焼反応式の CO_2 と H_2O の分圧は，

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1+2+7.63} = 0.0941 \text{ atm}, \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{1+2+7.63} = 0.188 \text{ atm}$$

燃焼温度を 2200K で仮定すると，表 4 より CO_2 の y 6.7%， H_2O の y 1.8%と求められる．すなわちメタン 1 kmol あたり CO_2 は 0.067kmol， H_2O は 0.036kmol 解離する．

したがって燃焼反応式は，



常温における CH_4 , CO , H_2 の低発熱量は表 2 (P.4) より，

CH_4 の低発熱量 802.3 MJ/kmol

CO の低発熱量 283.0 MJ/kmol

H_2 の低発熱量 241.8 MJ/kmol

よって 2200K における反応熱は，

$$802.3 - 0.067 \times 283.0 - 0.036 \times 241.8 = 774.6 \text{ [MJ/kmol]}$$

また，表 3 (P.5) の平均比熱を用いてエンタルピー変化を求めると，

$$\begin{aligned} & (0.933 \times 0.05446 + 0.067 \times 0.03366 + 0.0335 \times 0.03513 + 1.964 \times 0.04366 \\ & + 0.036 \times 0.03147 + 0.018 \times 0.03513 + 7.63 \times 0.03332) \times (2200 - 298) \\ & = 753.2 \text{ [MJ/kmol]} \end{aligned}$$

エンタルピー変化量より反応熱の方が大きいので，今度は燃焼温度を 2400K と仮定して再度計算をする．

反応熱は，

$$802.3 - 0.147 \times 283.0 + 0.078 \times 241.8 = 741.8 \text{ [MJ/kmol]}$$

エンタルピー変化は，

$$\begin{aligned} & (0.853 \times 0.05509 + 0.147 \times 0.03394 + 0.0735 \times 0.03544 + 1.922 \times 0.04454 \\ & + 0.078 \times 0.03184 + 0.039 \times 0.03544 + 7.63 \times 0.03361) \times (2400 - 298) \\ & = 841.9 \text{ [MJ/kmol]} \end{aligned}$$

	2200 K	2400 K
反応熱	774.6 MJ/kmol	741.8 MJ/kmol
エンタルピー変化	753.2 MJ/kmol	841.9 MJ/kmol

したがって，断熱平衡燃焼温度は両者の温度の間に存在する．直線補間によって求めると，2つの温度での反応熱を結ぶ直線と，2つのエンタルピー変化を結ぶ直線の交点が求める温度となるので，

$$T_{eq} = 2200 + \frac{774.6 - 753.2}{(841.9 - 753.2) - (741.8 - 774.6)} \times (2400 - 2200) = 2235 \text{ [K]}$$

よって，断熱平衡燃焼温度は 2235 K (1962) である．

さらに，実際の燃焼温度ではバーナーでの管内損失や熱伝導，燃焼の不完全さなどの影響により断熱燃焼温度よりさらに低い温度を示すこととなる．逆を言えば，理論上得られる最高温度が，この今求めた温度となる．

3. 数値解析結果および考察

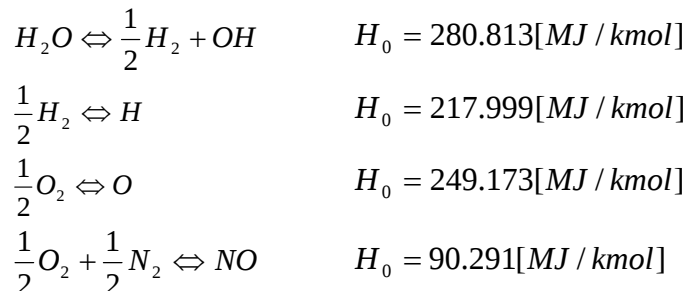
3.1 断熱火炎温度の数値解析結果と実験値の比較

コンピュータによる数値解析の結果，得られた断熱火炎温度の値は，

$$T_{eq} = 2184.4 \text{ [K]}$$

であった．一方，熱エネルギー実験 1 において個人的に試算した断熱火炎温度は，2.2 節(2)より $T_{eq2} = 2235 \text{ [K]}$ ．また，実験による火炎温度の測定値は P.3 表 1 より $T = 1770 \text{ [K]}$ であった．

2.2 節による計算値とコンピュータによる計算値の差は，2.2 節の計算では N_2 や O_2 ， H_2 の熱解離を無視している．これらの熱解離は，燃焼温度が $2000 \sim 2500$ 以下ではほとんど起こらないが，



と，すべてが吸熱反応であるので，近似計算値とコンピュータによる数値解析値の差はここに原因があるといえる．

一方，火炎温度の測定値（Kaskan 補正值）と数値解析値との差の原因として考えられる項目に以下の 3 つが挙げられる．

熱伝導
ふく射放熱
バーナーノズルでの流体の管内損失

熱伝導

言うまでも無く，数値解析では断熱燃焼を仮定しているので，燃料の反応エネルギーはすべて熱エネルギーに変換され，燃焼温度になると仮定されている．しかし，実際にはバーナーや空気中へ熱が伝導するため燃焼温度は低くなる．

断熱効率は燃焼器の形状や大きさなどによって異なるが，実験に使用したバーナーなどは燃焼部分が外部にあり，その用途を考えても特に断熱効率を重要視した製品ではないので，断熱効率は低いと考えられ，特に火炎がバーナーに接近している場合に損失が大きくなる．温度差の原因としては，この熱伝導における影響が最も大きいと考えられる．

ふく射放熱

火炎は発光している．したがって，発光に必要なエネルギーが放出（ふく射）されているはずである．

実験でメタンガスを燃焼させた際，炎は青色となった．ふく射は火炎中の化学反応により直接電子的に励起された状態の原子や分子が生じるためにおこり，炭化水素火炎の反応領域に現れる C_2 や CH の可視部のふく射， OH の近紫外におけるふく射などが代表的な例である．いずれも明瞭な帯構造をもつ反応領域に特有なふく射であり，このうち C_2 ふく射はスワン帯と呼ばれる 5165 に帯頭をもつものが最も強く，また CH ふく射は 4315 と 3872 に帯頭をもった 2 つの顕著な帯系から成り立っている．

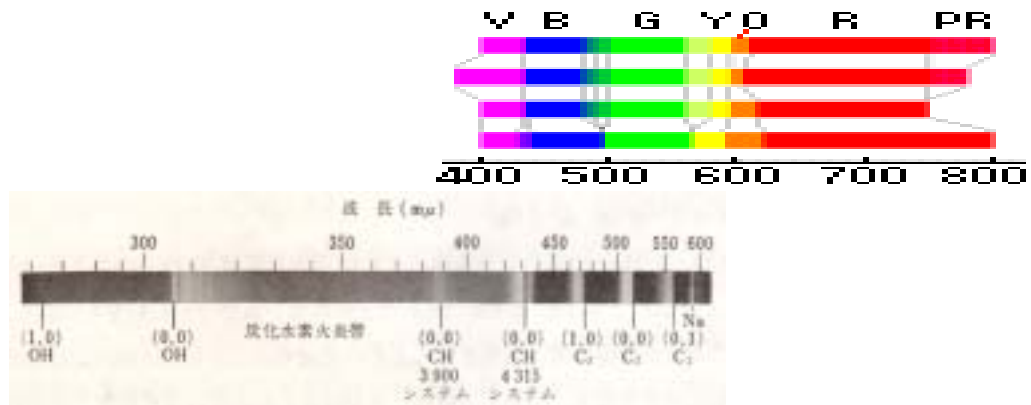


図3 光の波長とブンゼン予混合火炎の可視・紫外ふく射²⁾

図3に前述の火炎のふく射と波長のグラフ図を示し、参考までに色と波長のグラフ図も示す。CHふく射は $4315 = 431.2 \text{ nm}$ と $3900 = 390 \text{ nm}$ に帯頭をもつが、波長が 400 nm 以下では紫外光であるので可視光としては 430 nm の波長のみである。

熱エネルギー1の実験では C_2 ふく射がどの程度であったかは分からないが、実験で観測したメタンの火炎は 500 nm 前後の波長であることが観察結果(火炎の色の観察)より確認している。

ふく射の波長を $\lambda = 0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすると、単色黒体ふく射熱流速は Planck の法則より、

$$E_\lambda = \frac{3.7424 \times 10^8}{\lambda^5 [\exp(14388/\lambda T) - 1]} = 2500 \sim 22760 \text{ [W/(m}^2 \cdot \mu\text{m)]}$$

また、全エネルギー $E \text{ [W/m}^2\text{]}$ はコンピュータを用いて積分すると、

$$E = \int_0^\infty E_\lambda d\lambda = 1.291 \times 10^6 \text{ [W/m}^2\text{]}$$

ただし、実際の放射源は黒体ではないので、放射率 ε を乗じた値となる。上述の様に化学発光の場合は $\varepsilon = 1$ であり、また ε は放射源、濃度、波長などに依存するので求めるのは困難である。

文献によると²⁾、ふく射による損失は全エネルギーの $5 \sim 15\%$ 程度失うこともあり、損失が 5% の場合で火炎温度に $50 \sim 70$ の誤差を生じるようである。

管内損失

流体力学実験1で求めた管内損失は、管内ポアズイユ流において、長さ ℓ の配管で、入口圧力 p_1 が圧力損失 p (> 0) を起こして出口圧力 p_2 ($< p_1$) となるとき、

$$p_1 - p_2 = p$$

である。ここで、完全発達領域において圧力は軸方向に直線的に減少するので、軸方向の圧力勾配は

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{p}{\ell}$$

で与えられる。流量 Q は Navier-Stokes の運動方程式より、

$$Q = -\frac{\pi}{8\mu} \frac{dp}{dz} R^4 = \frac{\pi}{8\mu} \frac{p}{\ell} R^4$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{8\mu}{\pi R^4} \ell Q$$

また、「円管（管長 ℓ ，管径 $D=2R$ ）の圧力損失 p は，表面積 $\pi D\ell$ と動圧 $\rho V_m^2/2$ に比例し，管断面積 $\pi D^2/4$ に反比例する」と考えられるので

$$p = \lambda \frac{\ell}{D} \frac{\rho V_m^2}{2}$$

また，Hagen-Poiseuille の式より

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}}$$

管流路の長さにもよるが，流量バルブからバーナーノズルまでの間に管路損失があると，流量が低下することにより空燃比が目標値と異なっている可能性がある．

次節の空気比による燃焼温度を見ても分かるように，量論空燃比を最大値として，空気比を大きくしても小さくしても燃焼温度は低下する．

したがって，管内損失の影響は燃焼温度に影響を及ぼすと考えられるが，実際に影響している値としては小さいと思われる．

では，，により，どの程度の熱量が失われているのかを試算してみる．

損失する熱量を Q [MJ/kmol] とすると，実際の燃焼温度は次式で表される．

$$T = \frac{H - Q}{\sum_i G_i \cdot C_{pmi}} + 298 \text{ [K]}$$

ここで， G_i は燃焼ガス中の第 i 成分のガス量， C_{pmi} は第 i 成分の温度 T における平均定圧比熱である．

表 5（次ページ）より数値解析によって得た組成比率を用いて発熱量を用いると，

$$H_{eq} = -671 \text{ [MJ/kmol]}$$

また， $\sum_i G_i \cdot C_{pmi} = 0.33$ と近似すると，損失熱量 Q は，

$$Q = H - (T - 298) \times 0.33 = 671 - 1472 \times 0.33 = 185 \text{ [MJ/kmol]}$$

したがって，

$$\frac{Q}{H_{eq}} = 27.6 \text{ [%]}$$

に相当する熱量が放出される．

また，完全燃焼したときの理論発熱量と比較すると，

$$H_{th} = 74.873 - 393.522 - 2 \times 241.826 = -802 \text{ [MJ/kmol]}$$

より，

$$\frac{H_{th} - H_{eq} + Q}{H_{th}} = \frac{802 - 671 + 185}{802} = 39.4 \text{ [%]}$$

の熱量が損失されていることが，概略値ながら得ることができた．

表5 空気比の変更による断熱火炎温度と燃焼ガス組成比率の変化

空気比 α	断熱火炎温度 T_{eq} [K]	組成比率										
		CO ₂	CO	O ₂	H ₂	H ₂ O	OH	H	O	NO	N ₂	Z
0.5	1558	2.84E-02	1.19E-01	7.15E-12	1.76E-01	1.19E-01	3.43E-07	1.43E-05	2.30E-11	8.53E-09	5.58E-01	8.53E-01
0.6	1777.9	3.47E-02	9.79E-02	3.28E-09	1.14E-01	1.51E-01	8.45E-06	9.96E-05	5.59E-09	4.50E-07	6.02E-01	8.94E-01
0.7	1950.3	4.41E-02	7.64E-02	2.43E-07	6.81E-02	1.73E-01	7.01E-05	2.98E-04	2.22E-07	6.87E-06	6.38E-01	9.28E-01
0.8	2088.9	5.73E-02	5.31E-02	8.23E-06	3.52E-02	1.85E-01	3.40E-04	5.42E-04	3.66E-06	5.92E-05	6.68E-01	9.55E-01
0.887	2184.4	7.15E-02	3.14E-02	1.48E-04	1.60E-02	1.89E-01	1.06E-03	6.47E-04	2.95E-05	3.20E-04	6.90E-01	9.76E-01
0.9	2195.8	7.36E-02	2.81E-02	2.29E-04	1.38E-02	1.89E-01	1.24E-03	6.42E-04	3.95E-05	4.09E-04	6.93E-01	9.78E-01
1.0	2219.4	8.52E-02	8.69E-03	4.43E-03	3.51E-03	1.83E-01	2.82E-03	3.70E-04	2.02E-04	1.92E-03	7.10E-01	9.93E-01
1.1	2137.8	8.40E-02	2.49E-03	1.67E-02	1.00E-03	1.71E-01	2.72E-03	1.23E-04	2.31E-04	3.11E-03	7.19E-01	9.97E-01
1.2	2037.4	7.92E-02	8.07E-04	3.04E-02	3.44E-04	1.59E-01	1.94E-03	3.85E-05	1.53E-04	3.28E-03	7.25E-01	9.99E-01
1.3	1941.4	7.41E-02	2.82E-04	4.30E-02	1.29E-04	1.48E-01	1.27E-03	1.22E-05	8.66E-05	3.01E-03	7.30E-01	1.00E+00
1.4	1853.6	6.93E-02	1.04E-04	5.41E-02	5.16E-05	1.38E-01	8.08E-04	3.96E-06	4.60E-05	2.60E-03	7.35E-01	1.00E+00
1.5	1774.1	6.51E-02	3.99E-05	6.39E-02	2.15E-05	1.30E-01	5.09E-04	1.32E-06	2.38E-05	2.17E-03	7.38E-01	1.00E+00
1.6	1702	6.13E-02	1.58E-05	7.26E-02	9.24E-06	1.22E-01	3.20E-04	4.53E-07	1.22E-05	1.79E-03	7.42E-01	1.00E+00
1.7	1636.6	5.79E-02	6.45E-06	8.03E-02	4.09E-06	1.16E-01	2.01E-04	1.59E-07	6.25E-06	1.46E-03	7.44E-01	1.00E+00
1.8	1577	5.49E-02	2.70E-06	8.72E-02	1.85E-06	1.10E-01	1.27E-04	5.74E-08	3.21E-06	1.19E-03	7.47E-01	1.00E+00
1.9	1522.5	5.21E-02	1.15E-06	9.33E-02	8.59E-07	1.04E-01	8.11E-05	2.11E-08	1.66E-06	9.59E-04	7.49E-01	1.00E+00
2.0	1472.4	4.97E-02	5.02E-07	9.89E-02	4.06E-07	9.93E-02	5.19E-05	7.95E-09	8.64E-07	7.75E-04	7.51E-01	1.00E+00

3.2 空気比の変更に伴う、断熱火炎温度と平衡組成の変化

表5より空気比の変化による組成モル分率は、図4のようになる。モル分率が最も多い窒素は空気中に存在する窒素が、一部は熱反応により窒素酸化物となっているが、そのほとんどは変化することなくそのまま温められて抜けているだけである。量論空気量を境にして、燃料過剰側ではCOやH₂が発生し、空気過剰側ではO₂のモル数が多い。ただし、空気過剰側のO₂は酸化反応に余った酸素分子が燃焼により一部が熱解離するものの、窒素同様に酸素分子も温められただけでそのまま排出されている。図4を見る限り、モル分率から比較するとOH、H、O、NOはほとんど存在しないが、窒素酸化物などは微量でも環境に与える影響が大きいので注意が必要である。

個別に反応物質を見てみると、炭化物ではCO₂とCOは空気比が大きくなるほどモル分率が減少しているが、これも流入空気量が増しているために比率が小さくなっているだけで、絶対的な量を考えると変化はしていないと思われる。むしろ炭化物で注目すべきは空気比が小さくなるほどCOのモル分率が增多することである。燃料過剰状態では完全燃焼することが不可能であり、必ず不完全燃焼状態となる。CO₂の生成に比べCOの生成熱の方が小さいので不完全燃焼時にはCOが発生しやすく、燃料過剰でCOが多く発生するのはこのためである。

次に、H₂、O₂、H₂Oの変化に目を移すと、空気比の変化に対してH₂、O₂、H₂Oのモル分率の和はほぼ一定であることが分かる。また、空気過剰側のO₂は前述のように酸化反応に余った酸素分子がモル分率として表れたものである。一方、H₂はCO同様に不完全燃焼によることにより発生するもので、空気比が小さいほど発生するモル分率が多い。これも生成熱が、H₂Oの生成に必要な熱量に比べ、H₂の単体で存在する方が生成に必要な熱量が小さいためである。

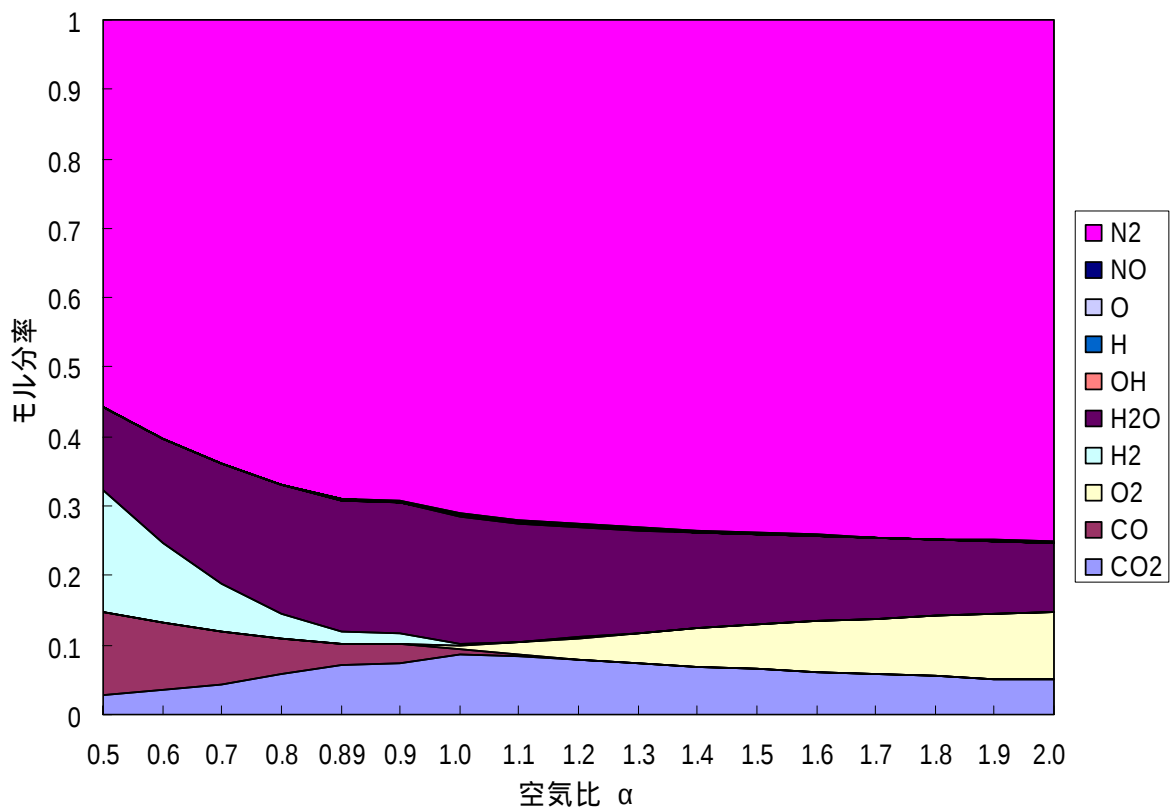


図4 燃焼ガスの組成比率

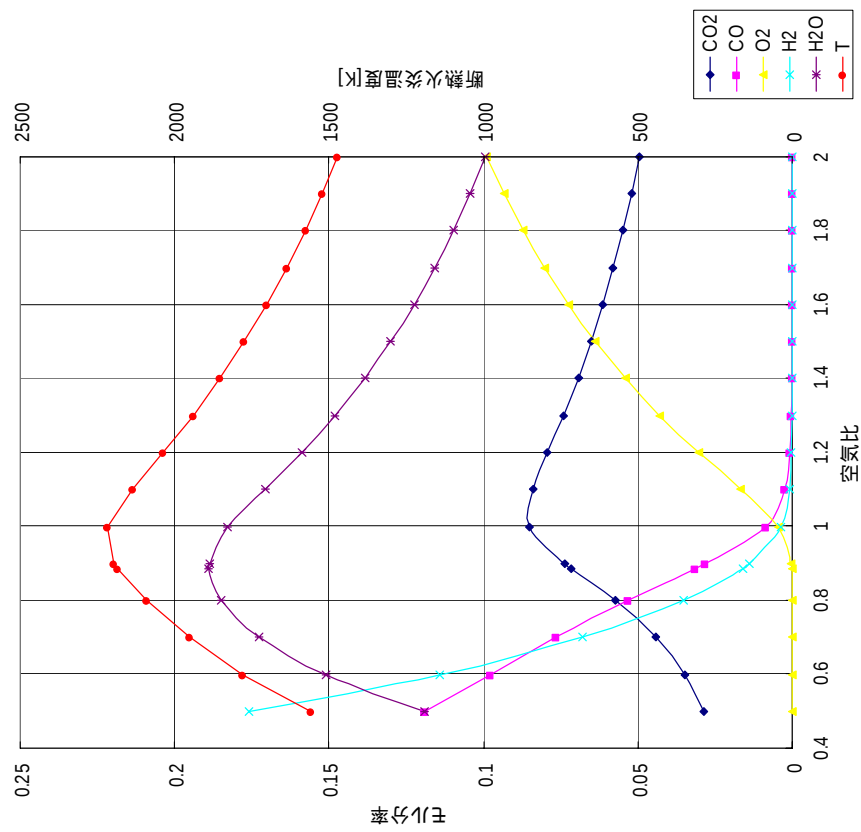


図5 モル分率1

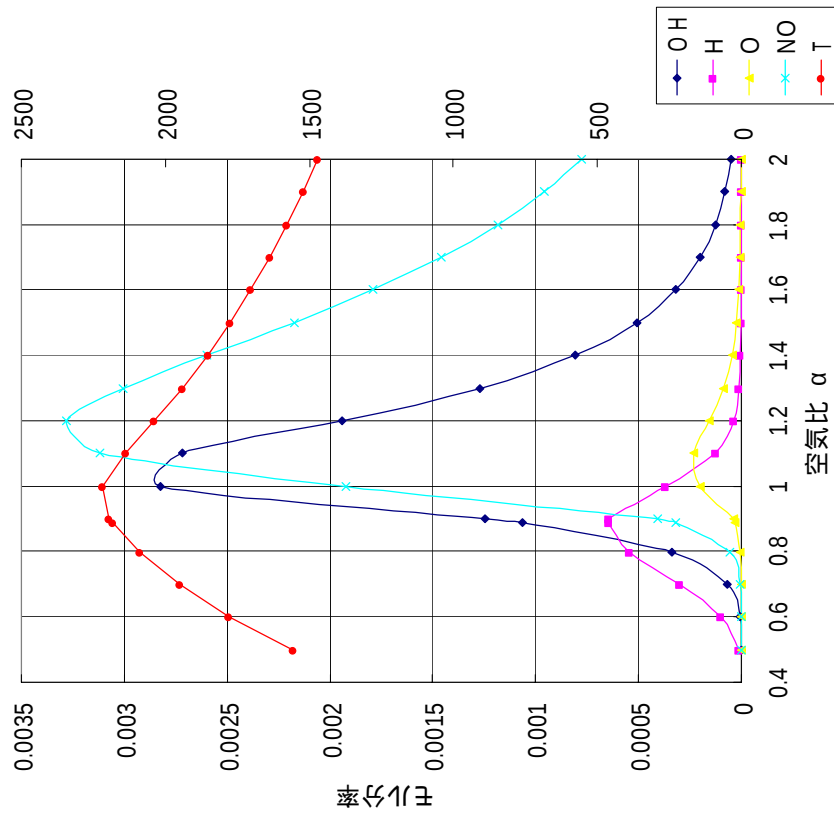
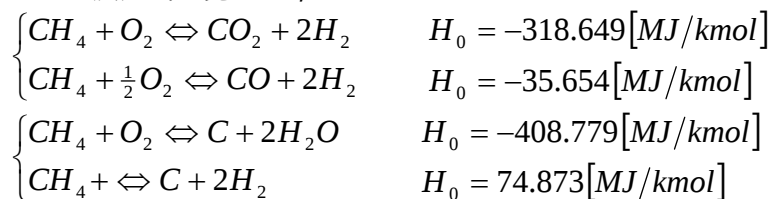


図6 モル分率2

これらのことは反応式を見ても、

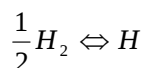


と燃料過剰時に起こる反応では、CO や H₂ は分子として不安定であるが、反応での酸素のモル数が少なくて済み、反応熱も小さいことがわかる。

一方、図6のモル分率の少ない分子、原子を見ると、すべての項目が $\alpha = 0.8 \sim 1.2$ にピークを持っている。これらの分子・原子は燃焼温度が高いときに多く発生するようであるが、水素原子以外は $\alpha < 0.8$ ではほとんど見られず、空気過剰状態でなければ発生しないようである。

NO 分子については後述するとして、O, H, OH のモル分率を見てみよう。

まず、水素原子は、



の反応式により熱解離する。したがって、重要となるのは水素分子濃度と燃焼温度である。水素分子が存在しなければ水素原子は発生しない。また、燃焼温度が低くても熱解離は起こらない。したがって、水素分子濃度および燃焼温度がともに大きいときに水素原子は多く発生すると予想できる。表5の数値解析の値からそれらの値をグラフにしたものが図7である。図7より、水素原子濃度が水素分子濃度および燃焼温度に依存している様子が図的に確認できる。

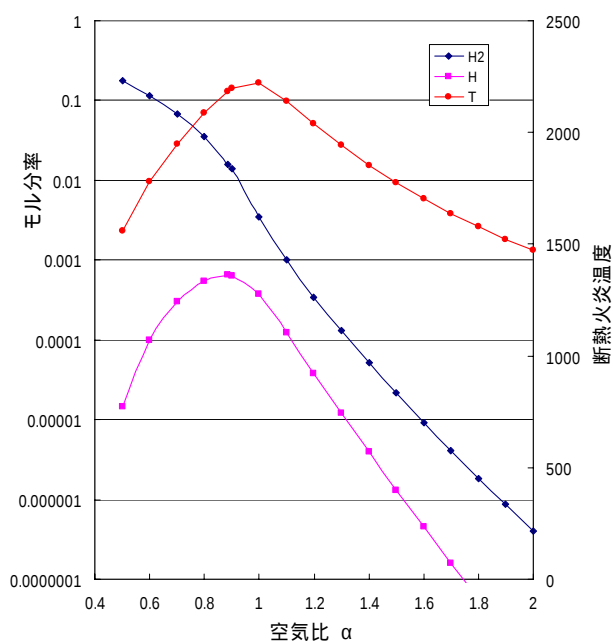


図7 水素分子と水素原子と燃焼温度

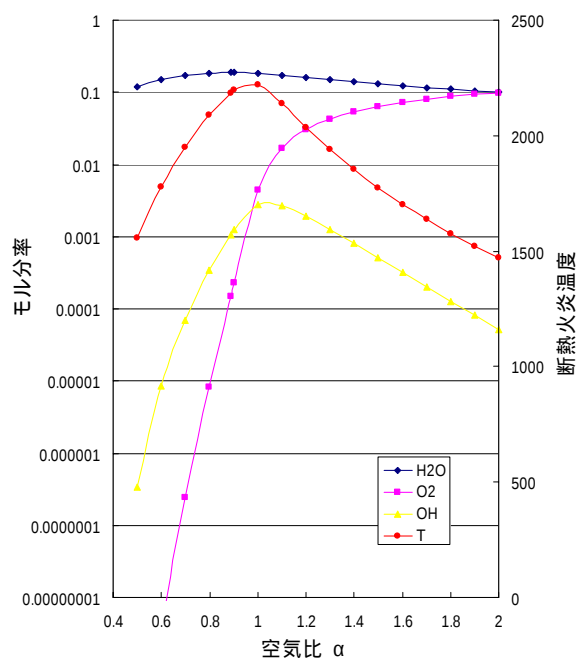
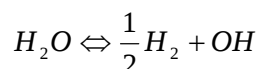


図8 OHとその要因

次に OH 分子は，その反応式，



より，燃焼温度と H_2O の濃度に依存していそうであるが，図 4（p.11）を見ても分かるように H_2O の濃度は空気比を変化させても，ある程度のモル分率を保っている．したがって， H_2O 不足となることはないので，OH 濃度が H_2O 濃度に依存している可能性は薄い．ただし，この反応は高温で起こる吸熱反応であるので燃焼温度には依存していそうである．

ところで，OH 分子には酸素元素が必要である．しかし，燃料過剰状態では酸化剤（酸素）が不足するため，この反応は起こりづらいと思われる．

これら， H_2O , O_2 , OH の濃度および燃焼温度を図 8 に示す．図 8 を見ると，燃焼温度の上昇と共に OH 濃度が高まっている．ただし，燃焼温度がほとんど等しい $\alpha = 0.6$ と $\alpha = 1.5$ を比較すると， H_2O の濃度には大差が無いのにもかかわらず， $\alpha = 1.5$ の方が OH 濃度が高い．これは，前述のように酸素分子濃度に関係していると思われる．

最後に酸素原子は，水素原子と同様に酸素分子濃度と燃焼温度に依存している．これは図 5，図 6 を見れば明らかである．

ところで，表 5 や図 4 は各組成のモル分率である．しかしながら，空気過剰となれば反応しない窒素や酸素のモル比が増大するため量的な関係がつかみづらい．そこで，モル比のグラフを用いて考察を行なってみる．

まず，反応後の全モル数を，

$$n \approx 1 + 2 \times \alpha + 0.7924 \times \alpha \times A_{th} = 9.64\alpha + 1 \quad \text{——— (*)}$$

と，近似する．この全モル数を用いて，図 4 のモル分率グラフをモル比のグラフに変えたものが図 9 である．

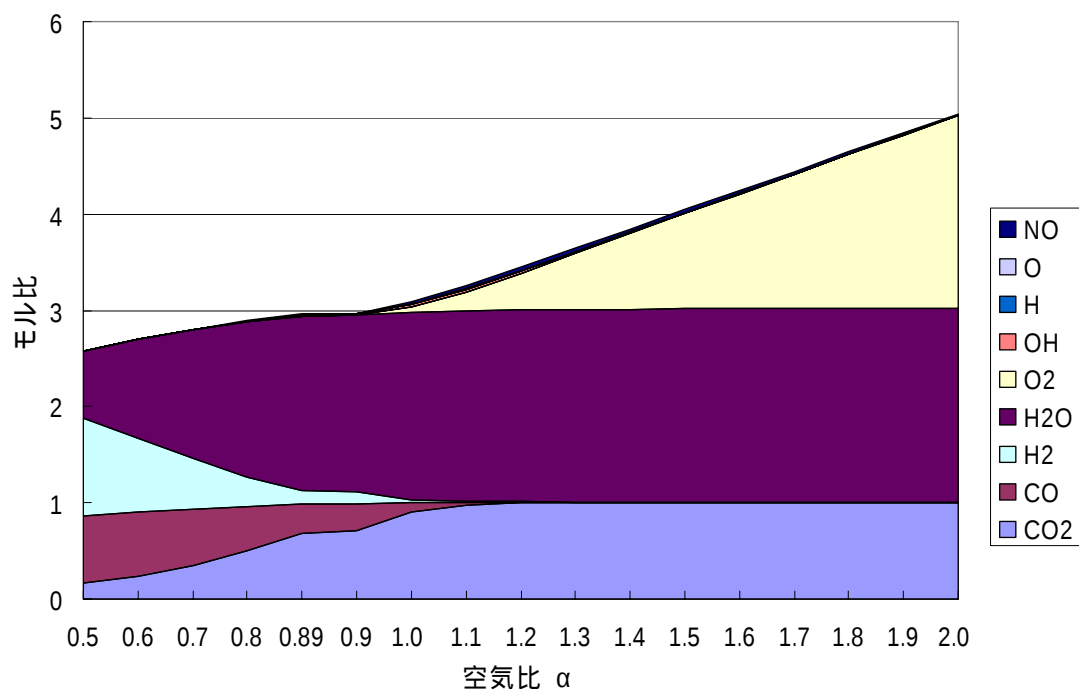


図9 空気比とモル比

反応においては，メタンの炭素元素から生成される物質は CO_2 と CO のみであるので， CH_4 のモル数を基準にして考えると， CO_2 と CO のモル数の和は基準モル数（＝１）となるはずである．図 9 を見ると $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 + \text{CO} = 1 : 1$ のモル比である様子が伺える．燃料過剰側（ $\alpha < 0.8$ ）でモル数の和が 1 に達していないが，これは空気比が小さいときは全モル数の近似式（*）が実際の値を説明しきれていないためであろう．ただし， $\alpha > 0.8 \sim 0.9$ では，この近似式で問題なさそうである．

一方，水素元素からは H_2 と H_2O が生成される．ここで OH 分子と H 原子はモル比が微小であるので無視して考える．共に水素元素を 2 つずつ用いているため，燃料 CH_4 ；1mol に対して，反応後の H_2 と H_2O のモル数の和は 2 mol である．図 9 をみると H_2 と H_2O のモル数の和はおよそ 2 であり， $\text{CH}_4 : \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ のモル比が保たれている．

また，図 9 からは，空気過剰率の上昇と共に酸素濃度が一次比例している様子も確認することができる．窒素も，図には示さなかったが，ほとんど反応を示さないことを考えれば，酸素同様に空気比の増大と共にモル数が比例する．したがって，空気比を上げることは混合気中（燃焼前）の窒素の割合を増加させることを意味する．メタンガスの比熱と窒素および酸素の比熱には差があるので，空気比の変化により混合気の比熱や比熱比も変化する．よって空気比を変化させる際に，とくに予加熱を行なう燃焼機関（オットーサイクルなど）では比熱の変化に注意が必要である．

また，図 6 などにも示した，モル分率の低い原子・分子のモル比グラフを図 10 に示す．しかし，図 6 と図 10 では特にグラフとして差が無いので参考程度に掲載するにとどめる．

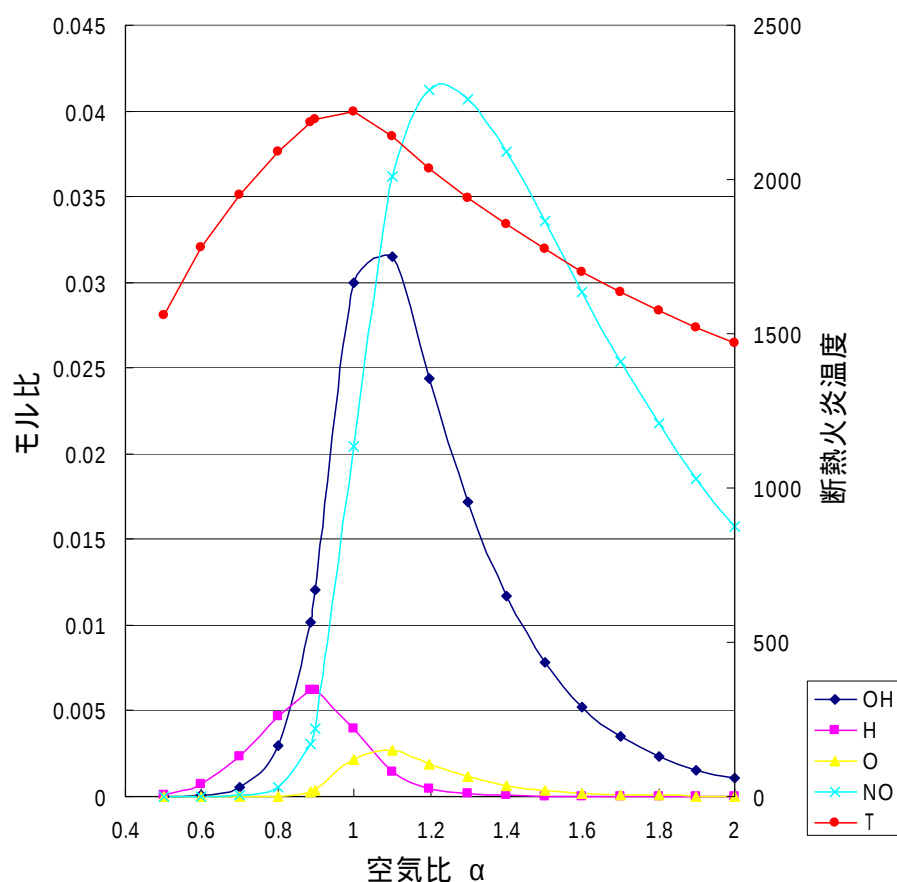


図10 モル比

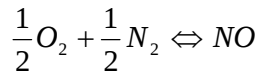
3.3 CO と NO の関係

CO と NO の関係について考察を行なう。

図 11 に CO と NO のモル分率および燃焼温度を示す。この図 11 より量論空気比前後で CO と NO の傾向は大きく異なっている。

CO は空気比の増加と共に減少し $\alpha > 1.2$ ではほとんど発生しない。また、CO は燃焼温度に依存していないことも分かる。前節でも述べたが、CO は CO_2 に比べて分子として不安定であるが、生成熱は CO_2 に比べ小さく発生に必要な酸素量も少ない。したがって、酸化剤不足（燃料過剰）の時に多くの CO が発生し、生成熱も小さいことより燃焼温度が低くても発生するのが特徴である。

一方、NO は燃焼温度と酸素濃度に依存している。NO 発生反応式は、



であり、この反応においては酸素と窒素が必須である。窒素は空気中に豊富に存在し、燃焼に不要であるため常に窒素濃度は高い。しかし、空気比が低く燃料過剰状態では酸素不足となるため、上式の反応はあまり起こらず、 $\alpha < 0.8$ では NO はほとんど生成されない。しかし、空気比 $\alpha = 1.1 \sim 1.4$ では多くの NO が生成され、 $\alpha = 1.2$ でピークとなる。さらに $\alpha > 1.7$ までになると燃焼温度の低下により NO の生成は減少する。

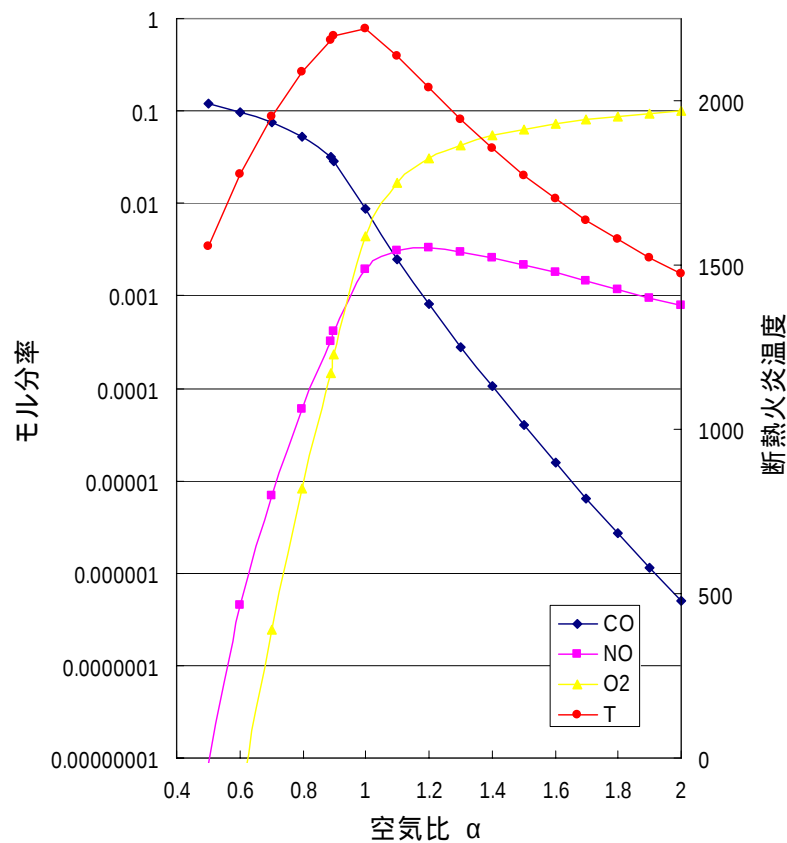


図11 COとNO

CO も NO もどちらも有毒ガスであるので共に減少させたいが、空気比を下げれば NO は発生しないが CO 濃度が高くなる。空気比を上げれば CO は発生しないが NO は増大する。さらに空気比を上げれば CO も NO も減少するが火炎温度が低下しバーナーとして役立たなくなってしまうり熱効率が低下してしまう。

3.4 NO_x の低減法

前節でも述べたように、NO の発生量は酸素濃度と燃焼温度に依存しているので、

酸素濃度を下げる

燃焼温度を下げる

というのが最も簡単な方法であろう。しかしながら、単純に酸素濃度を低下させる（空気比を下げる）と不完全燃焼に起因する CO が多量に発生してしまうので、この方法は NO_x に注目すれば有効であるが総合的にみれば良策とは言えない。また、使用した燃料の持つ理論熱量に対して、実際に得られる熱量が少ないため効率も悪い。

の方法は、燃料過剰と空気過剰の 2 通りがあるが、前者の方法ではと同じであるので却下。空気過剰率を大きくして燃焼温度を下げることは、燃料使用量も削減できるため有効と言える。ただし、燃焼温度の低下はバーナーまたは燃焼器のパフォーマンスの低下を意味するので、燃焼機器の用途や使用条件によっては、これも有効とは言えない場合がある。

3 つ目の方法として、

排気をもう一度燃やす

という方法もある。CO や NO は未燃物質であり、まだ酸化させることが可能である。しかしながら、NO を酸化させても NO₂ となってしまう有毒物質にかわりないうえに、再燃の為にまた NO が発生してしまえば元も子もない。

この方法はと組み合わせることにより有効性が発揮される。まず、低酸素燃焼により NO を抑え、かつ燃料過剰燃焼により発生した CO や H₂ を再燃により酸化させるのである。

再燃による反応は、



と、熱量も小さいため燃焼温度は高温とはならず、NO_x の発生も少ないものと考えられる。

欠点としては、この方法はやの方法のようにバルブやニードルをひねるだけで変更の効くものと異なり、再燃装置を設置しなければならず、大規模な改修が必要となる。また、この方法は実験のバーナーのような小型燃焼器には応用できず大型燃焼機関にのみ有効な方法である。

非現実的な方法ではあるが、

窒素を取り除く

という方法もいいだろう。もともと、酸素を得るために空気を使用してしまうので、余計な窒素を加熱して有毒な NO_x を排出するのである。最初から酸素のみを酸化剤・作動流体として使用すれば NO_x について考える必要も無い。空気と O₂ ガスでは、比熱および比熱比も大差ないので予加熱燃焼機関（オットーサイクル機関など）においても問題ない。しかし窒素を取り除くと言っても、窒素は反応しにくい安定した分子であるため、添加剤や触媒を用いて空気中の窒素を取り出すのは至難の業である。結局、この方法では酸素ポンプが必要になるためコストを考えると、とても現実的でなく有効とはいえない。

その他の方法としては燃焼とは関係ないが、燃焼ガスの排気管に触媒を取り付けて、有毒ガスを吸着させる方法。CO や NO などの有毒物質は反応性に富むので触媒などで取り除くことが可能である。自動車エンジンなどはの空気過剰率を上げた燃焼と排気の触媒により環境物質を取り除いている。

4 . 結論

シミュレーションを用いて、空気比を変更した場合の燃焼ガス中の成分内容の変化および燃焼温度の変化が確認できた。

数値解析により求めた断熱火炎温度は、量論空気量が最も高い温度を示した。また、空気比を燃料過剰・空気過剰のどちらに変更しても燃焼温度が減少する。

実験を行なった、空気比 $\alpha = 0.887$ でメタンを燃焼させた場合の理論燃焼火炎温度、断熱燃焼火炎温度および測定した実際の火炎温度は、

理論燃焼火炎温度； $T_{th} = 2310$ [K] (計算値)

断熱燃焼火炎温度； $T_{eq} = 2184.4$ [K] (数値解析値)

実際の火炎温度； $T = 1770$ [K] (測定値)

であり、熱解離だけで 126 ，伝熱や熱放射でさらに 400 以上も火炎温度が低くなっていることがわかる。また、理論エネルギーの実に 40% が熱以外の損失として失ったことが概略値ながら得ることができた。

空気比の変更による燃焼ガス組成の変化は、空気比を小さくすると不完全燃焼となり CO_2 や H_2O に代わり CO や H_2 が生成される。これは燃料過剰に伴う酸化剤不足が原因である。逆に空気比を大きくして空気過剰とすると、 CO や H_2 はほとんど発生しなくなるが今度は NO などの物質が多く発生する。特に NO は燃焼温度が高温かつ酸素濃度が高い状態で多量に生成される。

有害物質である CO や NO を低減させる方法は燃焼ガスを再燃することや空燃比の変更、燃焼温度の低下などがある。

参考文献

- 1) 小林清志・荒木信幸・牧野敦 共著，燃焼工学—基礎と応用—，理工学社 (1988)
- 2) 疋田強・秋田一雄 共著，燃焼概論，コロナ社 (1985)
- 3) 架谷昌信・木村淳一 編著，燃焼の基礎と応用，共立出版 (1986)
- 4) 水谷幸夫 著，燃焼工学，森北出版 (1989)
- 5) 中林功一・伊藤基之・鬼頭修己 共著，流体力学の基礎 (1)，コロナ社 (2001)