

## メタン-酸素混合気における放電着火の分光学的測定\*

大澤 敦\*\*, 石川敬一\*\*\*

## Spectroscopic Measurements of a Spark Ignition in Methane-Oxygen Mixture\*

by Atsushi OHSAWA\*\* and Keiichi ISHIKAWA\*\*\*

**Abstract** : Spark ignition process was investigated by using spectroscopic techniques. The stoichiometric methane and oxygen mixture (33.3 kPa) was used. Optical emission spectroscopy was used to determine the species produced by discharge and combustion. Time variations of their optical emission spectra and time-resolved imaging of light emission were used for investigating the spark ignition. To measure the spatio-temporal evolution of OH radicals, 2 D-laser induced fluorescence (LIF) method was used.

Ignition energy was 5.1 mJ and the transfer duration of it was 0.7  $\mu$ s, when the voltage of 8 kV and the capacitor of 500 pF were used. The distribution of the optical emission spectra showed that various species were produced by the discharge and the combustion. The main detected species were C<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>O, H, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O, O<sub>3</sub>, OH. The waveforms of the optical emissions from them consisted of three phases which corresponded to the discharge until  $\sim 2 \mu$ s, the induction period of the ignition and the explosion after  $\sim 1 \mu$ s. It seems that the radical species are produced by dissociation collisions with electrons in the discharge period and also produced by thermal reactions in the explosion period. The production of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O implies that oxidation process occurs even in the discharge period. Then, the production of an initial flame kernel could be expected at the end of the discharge, because thermalization by electron collisions should be reached. Although the light emissions from the species between the peaks could not be detected by a photo-multiplier, a gate-intensified CCD camera could detect them. The profile of the image of the initial flame after the discharge did not change until  $\sim 50 \mu$ s. Moreover the light intensity of it gradually decreased and the images from 80 to 90  $\mu$ s almost disappeared. After the disappearance, the flame kernel suddenly propagated after  $\sim 100 \mu$ s. Therefore it was found that the ignition occurred between 90 and 100  $\mu$ s. The velocity of the flame propagation was approximately 20 m/s. The fluorescence signal from OH radicals could be detected after 30  $\mu$ s. The 2 D profile of OH radicals gradually expanded until the ignition and it also extremely propagated after the ignition. Furthermore it was found that OH concentration increased simultaneously at the ignition, because the fluorescence signal increased after 90  $\mu$ s. It was expected that the additional heating by exothermic reactions involving de-excitation collisions could propagate the initial flame.

**Keywords** ; Spark ignition, Methane and oxygen mixture, Spectroscopic diagnostics, Optical emission spectra, 2 D-Laser induced fluorescence technique, OH radical

\*第 35 回燃焼シンポジウムと 22nd AINSE Plasma Science and Technology Conference に一部発表した。

\*\*物理工学安全研究部 Physical Engineering Safety Research Division

\*\*\*荏原製作所 Ebara Corporation

## 1. まえがき

電荷分離により物体に電荷が発生し、この発生率が電荷の漏洩率より多くなると電荷の蓄積が起こる。この蓄積電荷は、もはや放電が発生してのみでしか逃げるができない。このとき電荷として蓄えられていた静電エネルギーがこの放電によって空間に放出される。この空間が可燃性雰囲気であり、そのエネルギーが最小着火エネルギー以上であれば着火が起こることになる。このような過程を経て、静電気による爆発・火災などの事故が起こっている。

この最小着火エネルギーに相当する静電エネルギー(実験の場合は電気エネルギー)はごく短い放電期間のみに電極間隔の小さな体積のガス空間に与えられ、このエネルギーが放電から着火、燃焼へと相変化を伴いながら輸送される。したがって、次に述べるようなエネルギー保存則に基づくエネルギーの輸送過程を考察するのが妥当である。

放電期間において電極でのエネルギー損失は十分小さいので<sup>1)</sup>、これを無視すると電極間に与えられた電気エネルギーはすべて放電エネルギーに輸送される。電子の質量は原子・分子に比べて十分軽いので、放電エネルギーは電子のエネルギー(電界による加速)に輸送されることになる。この電子が原子・分子と衝突し、励起種やラジカルを生成するとともに可燃性気体を加熱する。これらのラジカルなどの生成や気体の加熱(温度)は着火の初期化に重要な要素であり、これを初期条件として化学反応が開始する。したがって、可燃性混合気が放電によって着火するか否かはこの初期条件の下で系の方程式を解くという初期値問題となり、最小着火エネルギーは着火せしめる初期条件を与えるエネルギーと考えることができる。以上のことから、電子のエネルギー輸送過程を知ることが着火機構を解明する上で重要である。このようなアプローチは最小着火エネルギーや安全マージンの妥当性など安全技術に重要な情報を与えるであろう。

このような観点から、筆者らはいくつかの解析を試みている。その一つは等価回路解析であり、放電部を電圧(あるいは電流)依存の抵抗に置き換えた回路モデルを用いた。容量性回路においてはIEC(国際電気標準会議)規格の火花点火試験器を用いた実験結果<sup>2)</sup>と良い一致を示した<sup>3)</sup>。現在は回路方程式、電子のボルツマン方程式、反応のレート方程式およびエネルギーバランス式を結合した放電着火のモデルを検討している。

本研究ではモデリングの簡便化やモデルの妥当性などの検討も含めて、着火機構の解明のため放電着火現

象を分光学的に観測した。その内容は放電電圧・電流の測定はもちろんのこと、放電中の電子の衝突によって生成される励起種やラジカル種の同定のための発光分光測定、放電および火災の進展、着火遅れ時間(着火誘導時間)の観測のためのICCD(gate-Intensified CCD)カメラによる時間分解画像観測およびレーザー誘起蛍光法によるOHラジカルの2次元分布測定である。

## 2. 実験

実験装置の概略図をFig. 1からFig. 3に示す。燃焼容器は箱形になっており、その内形の寸法は30 mm(W)×25 mm(D)×100 mm(H)であり、光学的測定のため4つの側面には石英の窓を設けてある。使用したガスはメタンと酸素である。ガス圧は爆発時の圧力と容器の耐圧を考慮して、大気圧の約3分の1の33.3 kPaとした。メタン(11.3 kPa)と酸素(22.0 kPa)の分圧比は約1:2である。放電電極は、直径2.4 mmのステンレス製(SUS 301)の棒-棒電極で構成され、電極間隔は約0.4 mmである。放電電圧(8 kV)は500 pFのキャパシタに充電され、パルス信号によって制御された高速高電圧半導体スイッチ(Behlke, HTS 151 A)を通して棒電極に印加される。

着火エネルギーは電圧および電流波形の積の時間積分より求めた。電圧波形の測定には高電圧プローブ(Tektronix, P 6015 A)、電流波形の測定には電流プローブ(Tektronix, CT-1)を用いた。この着火エネルギーを求めるとき、それぞれの測定素子やケーブル等による遅延時間も考慮に入れて計算を行った。

分光発光波形は電極間の発光をレンズを用いて集光し、光ファイバで分光器(Instruments S.A., HR-320)に導入し、フォトマル(Hamamatsu, R 3896)およびデジタルオシロスコープ(Tektronix, TDS 644 B)によって測定した(Fig. 1)。このとき、フォトマルの代わりにICCDカメラ(Princeton Instruments, ICCD-1024 E)を用いて発光スペクトル分布を測定し、その中で発光強度の強いスペクトルについて分光発光波形を測定した。

発光画像の測定(Fig. 2)には、ICCDカメラ(Princeton Instruments, ICCD-576 G)を用い、時間分解測定のために遅延パルス発生器(Stanford Research System, DG 535)を用いた。

レーザー誘起蛍光法を用いたOHラジカルの時間分解2次元分布測定装置の概略をFig. 3に示す。レーザーシステム(Spectron Laser System)はQ-switched Nd:YAGレーザー(SL 805 G-10)とその2倍

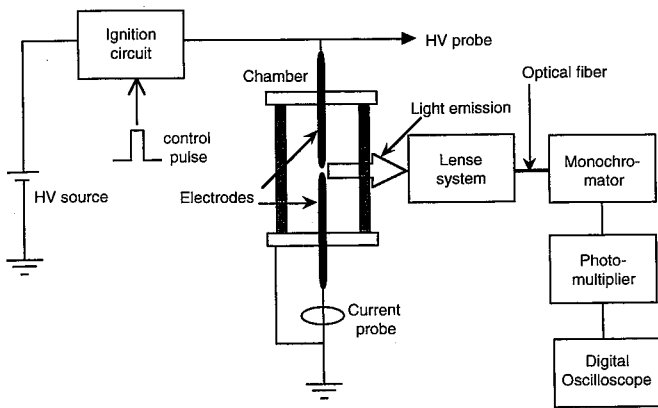


Fig. 1 Experimental apparatus for optical emission spectroscopy.  
発光分光の測定装置

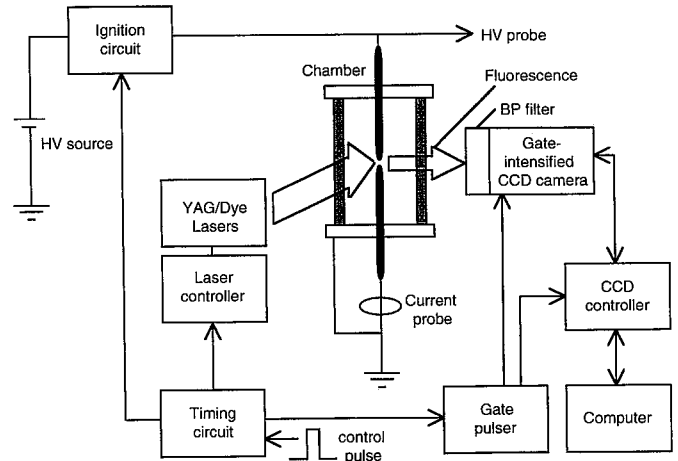


Fig. 3 Experimental apparatus for 2D-LIF measurement.  
OH ラジカル測定の装置

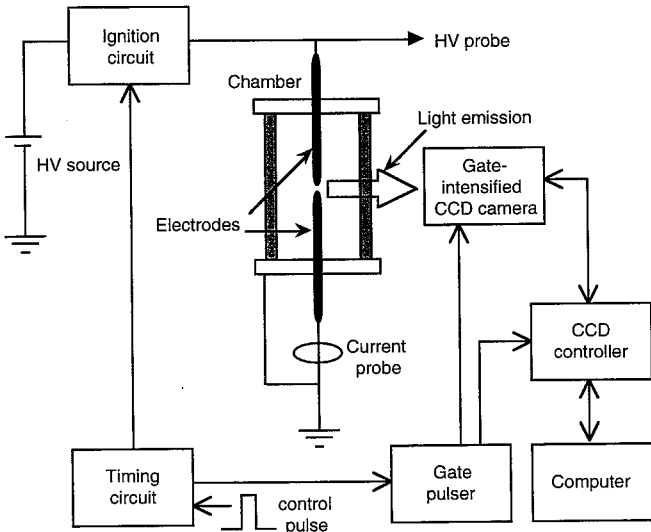


Fig. 2 Experimental apparatus for the measurement of temporal evolution of image profiles.  
時間分解画像測定の装置

波を形成する倍波発生器 (HGA 1-DT) と基本波を分離する波長分離器 (HSA 2), この YAG レーザの 2 倍波で励起される波長可変の色素レーザー (SL 4000 B) およびその 2 倍波を生成する倍波結晶 (FD 1) で構成されている。本実験で用いた励起レーザー光の波長は OH の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  の遷移の振動バンド (1,0) のスペクトル線 (282 nm) に同調させた。このレーザービーム光が 2 枚の円筒レンズでシート状にされ、被測定部に導入される。OH ラジカルの 2 次元分布は、このシート状励起レーザー光を吸収して、誘起された OH からの蛍光 ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  (0,0) at 312 nm) をレーザー光が入射しない方向から蛍光波長に同調したバンドパスフィルタを取り付けた ICCD カメラで測定することにより得られた。

このレーザーシステムは 10 Hz の繰り返し発振で最

適に設計されたパルスレーザーであり、Q スイッチをかけるまでに遅延 (192  $\mu$ s) が生ずる。このため、タイミング回路には放電発生、レーザー発振および ICCD カメラ用の 3 つの遅延回路が必要となる。放電発生用遅延調整としてタイムベース (10 Hz) に対して遅延する単発パルス発生器を作製し、ICCD 用にこの単発パルスに対して遅延する遅延パルス発生器を用い、レーザー用としてタイムベースに対して遅延する遅延パルス発生器を用いることによって OH ラジカルの時間分解測定のためのタイミング回路を構成した。

### 3. 結果および検討

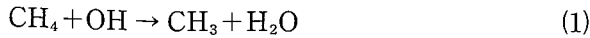
#### 3.1 着火エネルギー

電圧および電流波形の積の時間積分より求めた放電エネルギーは 5.1 mJ であり、この放電エネルギーが与えられる時間は 0.7  $\mu$ s であった<sup>3)</sup>。このごく短い期間に着火エネルギーが外部から与えられ、それ以降は与えられることがないので、この放電エネルギーが着火エネルギーに相当する。

#### 3.2 発光・分光波形<sup>3,4)</sup>

ICCD カメラを用いた発光分光スペクトル分布の強い発光強度のスペクトル線から  $C_2$ , CO,  $CO_2$ , CH,  $CH_3$ , CHO,  $CH_2O$  (HCHO), H,  $H_2$ , OH,  $H_2O$ , O,  $O_3$  などが励起により発光していることがわかった (Table 1)。これよりフォトマルを用いた各発光スペクトルの時間変化を測定した結果の典型例を Fig. 4 に示す。時間 0 s 付近のピークは放電による発光を示しており、この幅は約 2  $\mu$ s 以下である。これは電子衝突励起による発光である。放電中の電子衝突による

解離により各種のラジカル (CH, CH<sub>3</sub>, H, OH, O) が生成され、その一部は再結合 (C<sub>2</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) されていることを示している。メタンの酸化の開始の主要な反応は



と考えられている<sup>5)</sup>。実験結果は OH が生成されていることを示しており、この反応が起きうることを示している。上記の反応に必要な OH の生成は、ラジカル密度は少ないのでラジカル同士の衝突および反応速度が緩慢な反応を無視すると、



によると考えられる。ただし、H は CH<sub>4</sub> の電子衝突解離や酸化反応に伴う化学反応によって生成される。

また、H<sub>2</sub>O が生成された後は電子衝突解離



も考えられるであろう。したがって、OH と CH<sub>3</sub> がキーとなるメタン酸化の連鎖反応(1)と



が起きうることを示している。さらに、CO, CO<sub>2</sub> およ

び H<sub>2</sub>O などの発生は酸化反応が放電期間にも起きていることを示している。

火花放電中のガス温度は絶縁破壊の段階で約 60000 K (<60 ns 程度) までに達し、その後放電チャンネルの直径が 40 mm 程度まで広がるため、ガス温度が 2000 K 程度 (~2 μs) まで低下することが水素 (61.3 kPa) の実験で報告されている<sup>6,7)</sup>。この 2000 K という温度は初期火炎を形成するに十分すぎるほどの温度であり、放電後に初期火炎が形成されと考えられる。一方、電子の非弾性衝突の割合は弾性衝突に比較して十分小さいので (1 割程度)、放電によって生成された種はごくわずかと考えられる。したがって、この段階ではまだ初期火炎核を広げるための条件を与えていないと考えられる。

放電が終了した (~2 μs) 後、直接励起を起こすような電子がなくなり、電子衝突励起の消滅により発光がほとんど観測されなくなる。その後、励起種のエネルギー準位によって異なるが、比較的早く発光が観測される Fig. 4 (c) では 250 μs 付近から再び発光が増

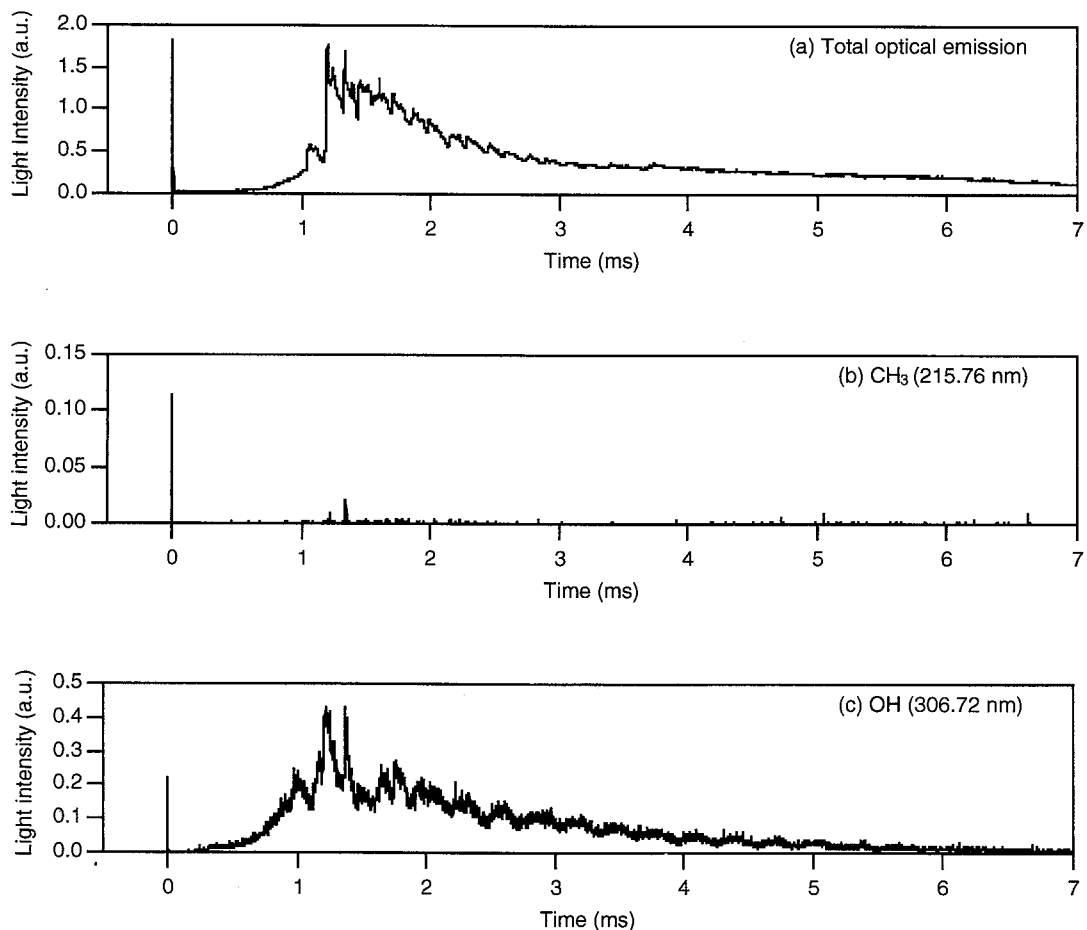


Fig. 4 Typical waveforms of optical emissions of total (a), from CH<sub>3</sub> at 217.5 nm (b) and OH at 306.72 nm (c).  
 発光・分光波形の例 (a) 全発光, (b) CH<sub>3</sub> (217.5 nm), (c) OH (306.72 nm)

Table 1 Detected species during spark ignition using optical emission spectroscopy.  
発光分光スペクトル分布より観測された生成種

Species	wavelength (nm)
C <sub>2</sub>	468.02, 516.52
CO	451.09
CO <sub>2</sub>	868.89
CH	431.42
CH <sub>3</sub>	215.76
CHO	613.8, 614.47
CH <sub>2</sub> O	293.1 395.2
H	410.7, 431.05, 486.13, 656.28
H <sub>2</sub>	463.4
OH	306.36, 306.72, 307.8, 308.9
H <sub>2</sub> O	809.7
O	777.2
O <sub>3</sub>	313.74

加した。これが着火によって生じた発光に相当する。したがって、発光波形の測定からは2  $\mu$ s から250  $\mu$ s までが着火誘導時間と解釈される。その後、爆発の発生とともに発光強度が飛躍的に増加した。

この着火から爆発に相当する発光波形は1.4 ms 付近でピークに達し、徐々に減少していく様子がわかる。この波形には1.2 ms 付近からほぼ一定の周期の振動が重畳している。この振動は、その振動周期と電極から器壁までの往復距離により求めた速度が約340 m/s と音速に近いことから、器壁に到達した圧力波の反射によるものであると考えられる。

### 3.3 発光の時空間進展<sup>3,4)</sup>

着火の時間進展を原子・分子からの発光の画像を測定することにより観測した。気体の密度変化の屈折によって画像化するシュリーレン法による着火の観測<sup>8,9)</sup>があるが、発光による観測例はない。Fig. 5 に発光画像の時間進展を示す。ここに示した上部の発光波形は分光器を用いていない全発光の波形を示しており、矢印で測定した時点を示した。

Fig. 5 (a)–(c) が放電による発光画像である。前にも述べたように電子衝突による励起光である。Fig. 5 (d) の発光は電子衝突により直接励起を起こすような電子が存在しないことから、初期火炎核の発光に相当する。この発光には熱発光と化学反応を伴う化学発光がある。すなわち励起原子・分子の励起（分子は回転・振動励起）エネルギーが衝突によって移行し、

余剰分が光として放出されることによる発光である。その後の火炎核からの発光は50  $\mu$ s 付近まで Fig. 5 (e) と同様な発光形状を維持していた。さらに、50–90  $\mu$ s では、Fig. 5 (f) のように徐々にその発光が弱まっている。図中には示していないが、80–90  $\mu$ s 付近ではほとんど発光が観測されなかった。密度変化の屈折によって測定するシュリーレン法ではこのような現象は観測されていない<sup>8,9)</sup>。この期間の発光の消滅は、励起原子・分子が減少していることを示している。つまり、これらの励起エネルギーが原子・分子同士の衝突による脱励起によって、運動エネルギー（熱）に輸送されることが予測でき、熱平衡化がさらに促進されていることを示している。これにより、熱化学反応すなわち連鎖反応が促進され、火炎核を成長させる条件を満たし、100  $\mu$ s 付近から、Fig. 5 (g) のように再び発光が観測され始め、Fig. 5 (h)–(n) にみられるように発光部が飛躍的に進展している。この発光の時空間進展から、90–100  $\mu$ s の間で着火が起きていることが推測できる。着火後の火炎の進展の平均速度は約20 m/s であった。また、この火炎は Fig. 5 (n) に示すように約800  $\mu$ s 付近で器壁に到達した。

### 3.4 OH ラジカルの時空間進展<sup>4)</sup>

3.2 項で示した連鎖反応(1), (4)から判るようにOH ラジカルは燃焼に重要な役割を果たすことが知られている。燃焼の分野におけるレーザ誘起蛍光法を用いたOH ラジカルの測定は定常火炎の測定に多く利用されているが、放電着火の時間的変化の測定<sup>10,11)</sup>は多くない。レーザ誘起蛍光法は非発光種についても測定することができるので、Fig. 4 の発光が観測されない着火誘導期間における測定に用いられた。また、発光画像の時空間進展から予測した着火時のラジカルの増加を直接的に確認できる。

Fig. 6 にOH ラジカルの時空間進展を示す。ここで、各図にある線状の発光は測定用レーザ光の電極における反射である。Fig. 6 (a) に示されるように、30  $\mu$ s ではOH ラジカルからの蛍光を検出することができなかった。さらに、Fig. 6 (b)–(e) に示すように40  $\mu$ s 付近から徐々にOH ラジカルが生成（蛍光が検出）され始め、空間的に進展していく様子が観測できた。発光画像の時間分解測定より得られた着火時間が90–100  $\mu$ s であったことから、着火前にOH ラジカルが生成され始めていることがわかった。発光画像では観測されなかった90  $\mu$ s でもOH の蛍光が観測された。また、90  $\mu$ s 以降の蛍光強度はそれ以前と比較して高くなることから、着火と同時にOH の密度が急激に増加していることがわかった。Fig. 6

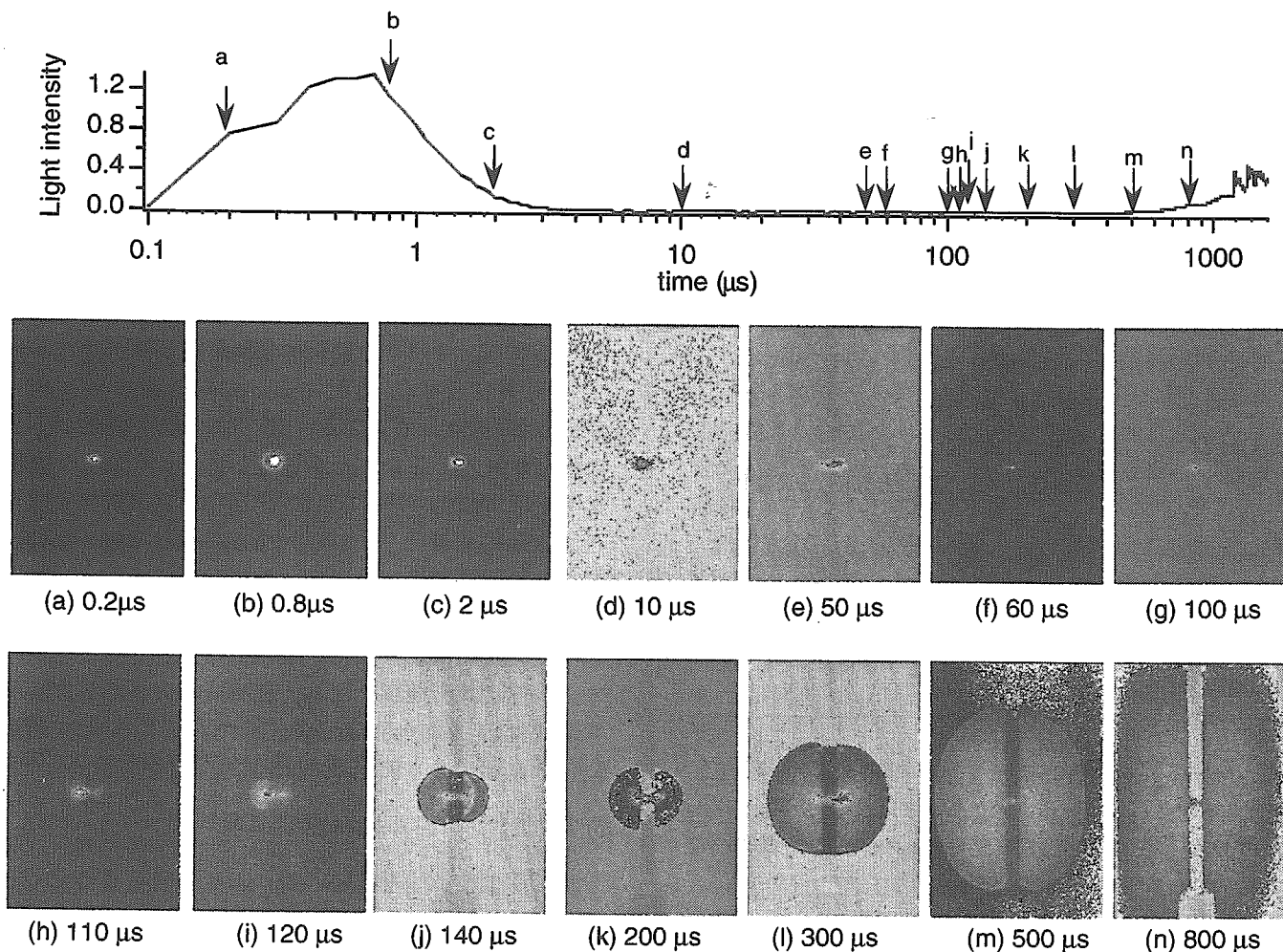


Fig. 5 Temporal evolution of optical emission profiles. Upper trace shows a waveform of the total optical emission with arrows that indicate the measured moments.  
発光の時空間進展

(h) に示されるように、着火後さらに OH は空間的に進展した。

着火前の OH の生成は発熱反応によるガス温度の上昇に起因しているものと考えられる。OH の生成の反応速度はガス温度のべき乗に依存するものもあり、このガス温度に強く依存する反応(2) (温度の 2.67 乗<sup>12)</sup>) により、OH が生成したものと考えられる。着火時とその直後の OH 密度の上昇は、前にも述べたように励起原子・分子の脱励起により、熱平衡化が進む際の温度上昇と考えられる。この付加的な温度上昇と OH 密度の上昇が火炎核の拡張条件を与え、この時点で着火が起きたと考えられる。ただし、OH 密度の上昇が火炎の拡張条件に直接必要とされるか、それとも、単に温度上昇に付随する現象であるかは、この結果からでは説明できないことを追記しておく。

#### 4. まとめ

メタン-酸素混合気の火花放電着火現象を分光学的

測定 (発光分光分析, 発光分光波形, 発光の時空間進展およびレーザー誘起蛍光法による OH ラジカルの時空間進展) により観測した。その結果, 放電および燃焼により C<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH, CH<sub>3</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>O (HCHO), H, H<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, O, O<sub>3</sub>などが生成され, 放電によってすでに初期火炎が形成されていることが予測できた。着火誘導期間では発熱反応による温度上昇によると思われる OH 密度の増加が観測され, 着火時には OH のさらなる増加が確認できた。着火時の発光の消滅から, 励起種のポテンシャルエネルギーも含めた熱平衡化による温度上昇が予測できた。この実験条件において着火は 90 から 100 μs の間に起こることがわかった。脱励起も含めた発熱反応による付加的な加熱が初期火炎核を進展させることが予期された。

実験により以下のような着火機構が推定された。放電着火の場合, 着火のための電気エネルギーは比較的短い期間に与えられ, 放電すなわち電子のエネルギーに輸送される。この電子のエネルギーが衝突によ

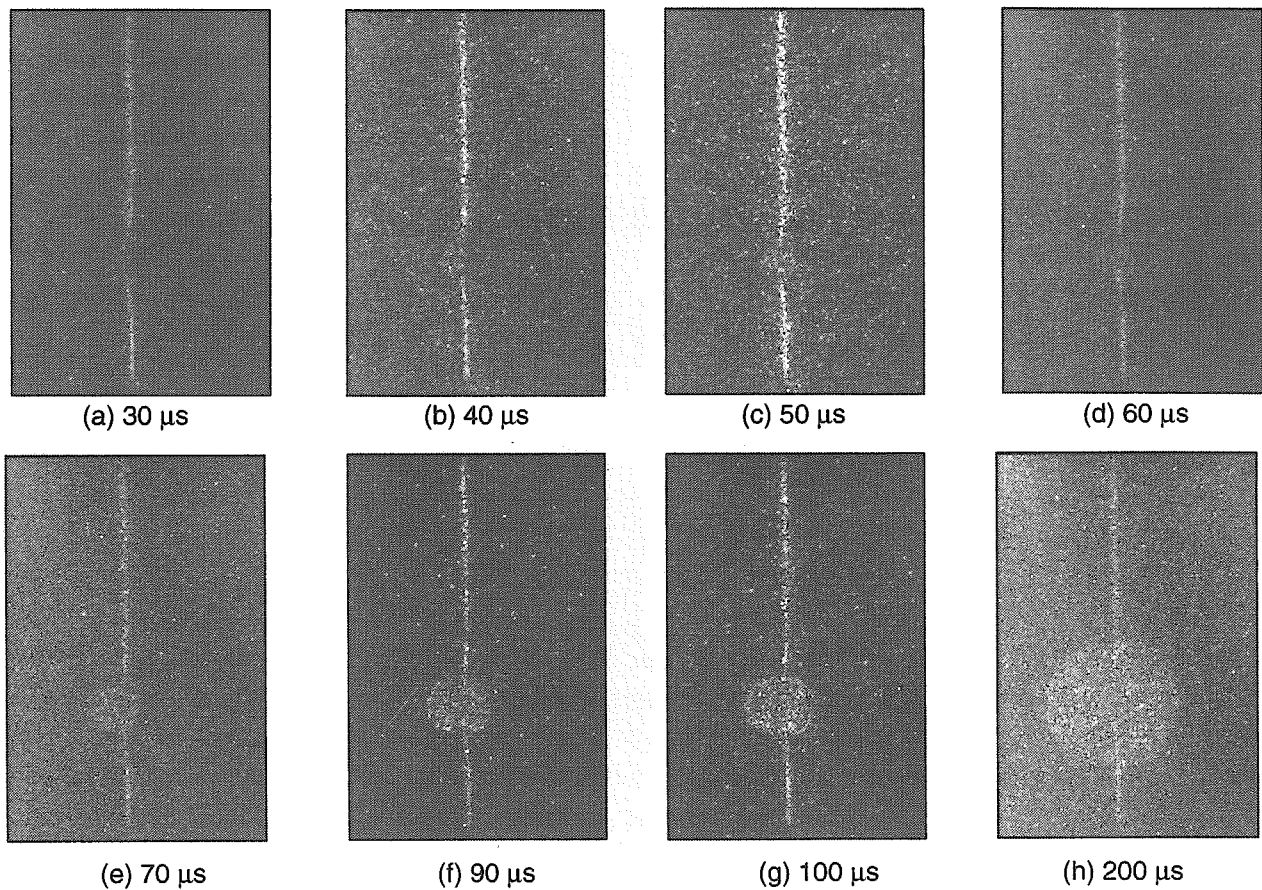


Fig. 6 Temporal evolution of OH-concentration profiles.  
OH ラジカルの時空間進展

り、ガス原子・分子のエネルギーすなわちガス温度へと輸送されていくものと考えられる。このエネルギー輸送過程によるガス温度上昇（電子温度とガス温度の熱平衡化）により、酸化反応が誘起され、初期火炎が放電によって形成される。発熱反応と脱励起による熱平衡化が促進し、温度が上昇し、それに伴うラジカル生成の急増により着火すると考えられる。

#### 参考文献

- 1) B. Lewis and G. von Elbe, Combustion, Flame and Explosions of Gases 2 nd Ed., pp.323-346, Academic Press (1961)
- 2) 労働省産業安全研究所, 工場電気設備防爆指針, pp. 226~228 (1974)
- 3) 大澤敦, メタン-酸素混合ガスにおける放電着火の時空間分解発光・分光測定, 第 35 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.612~613 (1997)
- 4) A. Ohsawa, Spatio-temporal Measurements of Optical Emissions and OH radicals during Spark Ignition in a Methane/Oxygen Mixture : Effect of OH Radicals Produced by Discharge on Ignition, Conference Handbook of The 22 nd AINSE Plasma Science and Technology Conference : Plasma'99, pp.125-128 (1999)
- 5) B. Lewis and G. von Elbe, Combustion, Flame and Explosions of Gases 2 nd Ed., pp.90-112, Academic Press (1961)
- 6) J.D. Craggs, Electrical Breakdown of Gases, Ed. by J.E. Meek and J.D. Craggs, pp.753-838, John Wiley & Sons (1978)
- 7) H. Tholl, Thermalisierung und Zeitliche Entwicklung der Elektronendichte und Temperatur von Funkenkanälen in Wasserstoff, Z. Naturforsch., 25 A, pp.420-429 (1970)
- 8) A.R. Strehlow, Combustion Fundamentals, p.385, McGraw-Hill (1984)
- 9) R. Maly and M. Vogel, Initiation and Propagation of Flame Fronts in Lean CH<sub>4</sub>-Air Mixtures by the Three Modes of the Ignition Spark, 17 th Symposium International on Combustion, pp.821-831 (1978)
- 10) T. Berglind and J. Sunner, The Temporal Develop-



- ment of OH-Concentration Profiles in Ignition Kernels Studied by Single-Pulse Laser Induced Fluorescence, *Combust. Flame*, 63, pp.279-288 (1986)
- 11) J. Behrendt, F. Xu and J. Warnatz, 2 D-LIF Investigation of Early Stages of Flame Kernel Development during Spark Ignitions, *International Symposium COMODIA 94*, pp.69-73 (1994)
- 12) J. Warnatz, U. Maas and R.W. Dibble, *Combustion : Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, pp.65-71, Springer (1996)

(平成 12 年 3 月 6 日受理)