Research Reports of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-RR-99 (2000) UDC 537.523.5, 662.612.1

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 stoichimetric 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 μ 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 C₂, CO, CO₂, CH, CH₃, CHO, CH₂O, H, H₂, H₂O, O, O₃, 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, CO₂ and H₂O 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 μ s. Moreover the light intensity of it gradually decreased and the images from 80 to 90 μ 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 μs . The velocity of the flame propagation was approximately 20 m/s. The fluorescence signal from OH radicals could be detected after 30 µs. 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 μ 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、もはや放電を発生してのみでしか逃げ ることができない。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1)、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は着火機構 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³⁾と良い一致を示した³⁾。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,放電および火炎の進展,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 (Tektoronix, 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)およびディジタルオシロスコープ(Tektoronix, 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-576G)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 ザシステム (Spectron Laser System) は Q-switched Nd: YAG レーザ (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. 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(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光の波長 は OH の A² Σ^+ -X²II 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 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光を吸収して,誘起された OH からの 蛍光(A² Σ^+ -X²II(0,0) at 312 nm)をレー ザ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。

このレーザシステムは10 Hz の繰り返し発振で最



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

適に設計されたパルスレーザであり、Qスイッチをか けるまでに遅延(192 μs)が生ずる。このため、タイ ミング回路には放電発生、レーザ発振および 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 µs であった³⁾。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^{3,4)}

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, CO₂, CH, CH₃, CHO, CH₂O (HCHO), H, H₂, OH, H₂O, O, O₃ 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 μ 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, CH₃, H, OH, O) が 生成され、その一部は再結合 (C₂, CHO, CH₂O,CO, CO₂, H₂, H₂O) 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

 $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$ (1) と考えられている⁵⁰。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、

 $O_2 + H \rightarrow OH + O$ (2) によると考えられる。ただし、H は CH_4 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_2O が生成された後は電子衝突解離

 $H_2O+e \rightarrow OH+H+e$ (3) も考えられるであろう。したがって、OH と CH₃が キーとなるメタン酸化の連鎖反応(1)と

 $CH_3 + O_2 \rightarrow HCHO + OH$ (4) が起きうることを示している。さらに、CO、CO₂およ び H₂O 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 μ s)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^{6,7)}。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ると考 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 μ s) 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 μ s 付近から再び発光が増



Fig. 4 Typical waveforms of optical emissions of total (a), from CH₃ 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) CH₃ (217.5 nm), (c) OH (306.72 nm)

 Table 1
 Detected species during spark ignition using optical emission spectoroscopy.

 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 ₂	468.02, 516.52
co	451.09
CO2	868.89
CH	431.42
CH₃	215.76
CHO	613.8, 614.47
CH2O	293.1 395.2
Н	410.7, 431.05, 486.13, 656.28
H₂	463.4
OH	306.36, 306.72, 307.8, 308.9
H₂O	809.7
0	777.2
O ₃	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2µsから250µs 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^{3,4)}

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^{8,9)}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 µs 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 µs 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 µs 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8.9)。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 µs 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 µs 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20m/sであった。また、この火炎はFig. 5(n) に示すように約 800 μs 付近で器壁に到達した。

3.4 OH ラジカルの時空間進展⁴⁾

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^{10,11}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 直接的に確証できる。

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 μ 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 μ 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 μ 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 μ s でも OH の蛍光が観 測された。また、90 μ 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¹²⁾)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

メタンー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_2 , CO, CO₂, CH, CH₃, CHO, CH₂O (HCHO), H, H₂, OH, H₂O, O, O₃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 μ s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 に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



(a) 30 µs



(b) 40 µs



(c) 50 µs





(f) 90 µs



(g) 100 µs



(h) 200 µs

(e) 70 µs



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, メタンー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 nad 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 CH₄-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)

 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)

 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)