CH₄/空気予混合乱流火炎中の極微量化学種の可視化*辻 下 正 秀^{*1}, 平 野 光^{*1}Visualization of Low-Concentration Species
in a Turbulent Premixed CH₄/Air Flame

Masahide TSUJISHITA and Akira HIRANO

Two-dimensional mapping of CH, CN and NH intermediates in a turbulent flame cross section, which concerns prompt NO formation, has been obtained by the PLIF technique. These results are achieved under low concentration and low quantum yield conditions (that is, a CH₄/air flame at atmospheric pressure), by drawing the potential of a high-sensitivity image intensifier capable of photon signal detection by optimizing both the excitation-detection scheme and the light-collecting optics. Thanks to these improvements, semi quantitative CH measurement has been achieved utilizing predissociation. In addition, 2-D imaging of CN (sub ppm) and NH (0.01-0.1 ppm) has been achieved by a single laser pulse in a CH₄/air flame, showing that the record of low-concentration species detection by PLIF has been improved by an order of 1-2. The authors believe that these visualization techniques will mean a great improvement in the prompt NO formation diagnostics in flames.

Key Words: Combustion, Spectroscopic Measurement, Laser-Induced Fluorescence, Turbulent Flame, CH, CN, NH

1. 緒 言

レーザー誘起蛍光法(LIF)による化学種計測では, 従来のサンプリング管を用いる分析法と異なり, ラジカルまで含めた火炎中の化学種を外乱を与えることなく非接触, 高感度で検出できる. さらにレーザーシートにより分子を面状に励起した時の蛍光をインテンシファイドカメラ等の面検出器で捉える化学種の2次元測定が平面レーザー誘起蛍光法(PLIF)であり, 不均一反応場における非定常現象の瞬時測定が可能のため, 乱流火炎や内燃機関内の燃焼計測にも適用できる. これまでにPLIFにより火炎中のOH⁽¹⁾, O₂^{(1), (2)}, CO⁽³⁾, NO⁽⁴⁾, C₂⁽⁵⁾, CH^{(5), (6)}等の可視化が報告されている.

CH, CN, NHは火炎中のprompt NOプロセスで中間的に生成される化学種であり^{(7), (8)}, 燃焼解析上の重要な測定対象である. 実際, 従来よりCH₄/N₂O減圧火炎などの測定が容易な系を用意し, 火炎中の素反応に関す

る研究を目的としてCH, CN, NHをLIFにより点検出した例はある^{(9), (10)}. しかしながらPLIFによる測定についてはCHの定性測定が報告されているのみで, CN, NHについては2次元測定の報告はなく, 実用的な燃焼場のNO_x生成診断技術として利用できる水準ではない. 本研究は, PLIFによる火炎中のNO_x生成評価手法の確立を目指して, 常圧天然ガス/空気火炎を想定し, CH₄/空気乱流火炎におけるCH, CN, NHの濃度分布測定(低濃度, 低量子収率条件下, 単発レーザーモードによる測定)を行ったので, それについて報告する.

CHはprompt NO生成のキーとなる化学種でCH₄/空気火炎中でのモル分率は数値計算シミュレーションから1-10ppmと計算されており^{(7), (8)}, PLIFを用いた定性測定例が報告されている^{(5), (6)}. 従来の測定では励起準位としてA²Δ準位を利用しており, この準位は前期解離準位でないため, 上準位からの緩和発光の際に衝突失活を受け, 蛍光強度と分子数との線形性が乱された定性測定となっている. しかしながら, CHはC²Σ⁺準位に励起されたとき前期解離することが知られており, これを利用したCHの準定量測定が望まれる.

* 平成5年11月23日 第31回燃焼シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 平成6年3月17日.

^{*1} 正員, 大阪ガス(株)基盤研究所 (〒554 大阪市此花区西島6-19-9).

CN, NHについては炭化水素にN₂O, NO等の窒素酸化物を添加しCN, NHを高濃度の状態にした火炎から検出された報告は存在するものの^{(9),(10),(11)}, 炭化水素/空気火炎からの検出は報告されていない。従来のLIFによるCN, NHの検出限界はいずれも1 ppm程度^{(10),(12)}であるのに対し、シミュレーションから見積もられるCH₄/空気火炎中でのCN, NHのモル分率はそれぞれsub ppm, 0.01-0.1ppm⁽⁶⁾と低濃度であるため、従来の手法では点検出すら報告されていない。迷光除去能力の低いフィルターを利用するPLIFの測定は点検出のLIFに比べてS/Nが低下するためより困難である。

上述の背景のなかCH₄/空気予混合乱流火炎断面におけるCH, CN, NHの2次元瞬時分布を平面レーザー誘起蛍光法の単発レーザーモードによって可視化した。これらは、検出器の高感度化、結像光学系の最適化、励起検出スキームの最適化により達成された。励起検出スキームについては数々の3準位系の中でも迷光除去に伴う蛍光強度の損失を抑えることで高S/Nが得られるスキームを選択して実験を実施した。上述の改良の結果、CH測定については前期解離準位であるC²Σ⁺準位励起を利用した準定量測定に成功した他、CN, NHについては初めてCH₄/空気乱流火炎中での2次元瞬時分布が可視化された。これは従来報告されている手法と比較して1-2ケタの測定感度の向上に相当する。

2. 実験装置

レーザー光をシート状にして火炎断面に入射させ、平面状に選択励起された分子からの蛍光を高感度カメラで捉えることで分子の2次元測定を行うのが平面レーザー誘起蛍光法である。PLIF測定装置の概念図を図1に示す。単発レーザーモードによる乱流火炎中の微量ラジカルの可視化では微弱な蛍光を検出して画像を構成するため、本研究では、高感度な蛍光検出器と視野角の広い結像レンズを用いた。

Fig. 1 PLIF experimental setup

用いたレーザーは倍波発生結晶付きエキシマレーザー-励起色素レーザー（ラムダフィジック社LPX301, LPD3000）で、UV領域において10mJ/pulseの出力を有し、帯域幅は0.2cm⁻¹である。レーザー光は焦点距離15mmの円筒面凹レンズ、焦点距離300mmの円筒面凸レンズ、焦点距離700mmの円筒面凸レンズ、プリズムを用いて、高さ20mm、厚さ0.5mmの様な強度を持つレーザーシートにされた後、火炎の断面に入射された。蛍光は結像比約3:1のレンズとフィルターを通じてImage Intensifier(I.I.)（浜松ホトニクス社C-4078）の光電面に結像され、I.I.の蛍光面はCCDカメラ（ホトメトリクス社STAR1）に1:1 レンズ結合された。結像光学系は、光軸追跡法により独自に設計した非球面合わせレンズで、口径50mm、焦点距離35mmのもので広いイメージサークルを両立している。用いたI.I.はMicro Channel Plateを2枚内蔵した高感度なもので、光子画像の測定が可能である。この撮影系では、CCDカメラの1画素は測定面の68μm x 68μm程度に相当するが、レンズの収差、I.I.の蛍光面における光子画像のにじみがあるため、測定部の空間分解能は約200μmである。測定を行ったときのI.I.のゲート開時間はレーザー光と同期して55nsとし、連続的な火炎の自然発光を取り込まないように設定した。このため、火炎の自然発光によるノイズはほぼ完全に除去できる。

測定に用いた火炎はCH₄/空気予混合乱流火炎で、補炎スリット付きの2重円管バーナーを用いて乱流火炎を形成した。バーナーの内径は6mmで補炎用スリットの隙間は0.5mmである。CH₄、空気の流量制御はマスフローコントローラーを用いた。それぞれの流量については次章で述べる。

3. 極微量化学種の可視化

3.1 励起検出バンドの最適化 シミュレーションによる計算からCH₄/空気火炎中のCHのモル分率は1-10ppm, CN, NHについてはsub ppm, 0.01-0.1ppm程度と見積もられており^{(7),(8)}, PLIF測定で検出する蛍光は微弱なものとなる。検出器の高感度化及び結像レンズの最適化により受光感度を向上させても、S/Nが低ければ微量化学種の可視化は不可能である。蛍光検出においては火炎の自然発光以外に励起光に伴う迷光、レーザ散乱光がノイズの原因となる。前者はI.I.の高速ゲートにより比較的容易に除去できるが、後者は蛍光強度が微弱な場合致命的なノイズとなる。これらのノイズを抑え、S/Nを高くとる方法として3準位系の励起検出スキームを利用する方法が有効である。2原子分子のLIFでは一般に基底振動準位にある分子が

Table 1 The saturation points of excitation laser intensity for CH, CN and NH (MW/cm²)

	(v=0) ← (v=0)	(v=1) ← (v=0)
CH C ² Σ ⁺ -X ² Π	0.3	1.5
CN B ² Σ ⁺ -X ² Σ ⁺	under 0.1	over 1.0
NH A ³ Π-X ³ Σ ⁻	—	0.5

The LIF signal by NH A³Π-X³Σ⁻ (0,0) band excitation could not be detected.

レーザー光照射により上電子準位へ励起されるが、発光緩和の際、基底振動準位に緩和するものと上振動準位に緩和するものが存在する。前者からの蛍光は励起波長近傍に観測されるが、励起光に伴う迷光、レーリ-散乱光等のノイズも重複するためにS/Nが高くとれない。一方、後者からの蛍光は励起波長より20-30nm長波長側に観測されるため、これを検出することによりバンドパスフィルターでも大部分の迷光が除去できS/Nの高い測定が可能となる。

更に高S/Nを得るには迷光除去に伴う蛍光の損失を最低限にする励起、検出スキームの検討が必要となる。実際の測定では励起光からの散乱光の一部がバンドパスフィルターを通過し主な測定ノイズとなる。従って高S/Nを得るには、同じ励起光強度に対して最も高い蛍光強度を示す3準位系のスキームを選択することが重要となる。LIFシグナル強度は非飽和励起の場合、アインシュタインA係数、B係数の積すなわち光吸収と発光の遷移強度の積に比例する⁽¹²⁾。CHのC²Σ⁺-X²Πバンド^{(13),(14)}、CNのB²Σ⁺-X²Σ⁺バンド⁽¹⁵⁾、NHのA³Π-X³Σ⁻バンド⁽¹⁶⁾において遷移強度の積が最大となるのは(a)基底電子準位(v=0)→上電子準位(v=0)→基底電子準位(v=1)、及び(b)基底電子準位(v=0)→上電子準位(v=1)→基底電子準位(v=1)の2つのスキームで、いずれの分子についても両スキームで遷移強度の積はほぼ同等となる。しかしながら、両スキームは励起光強度に対して異なる飽和特性を持つ。表1にCHのC²Σ⁺-X²Πバンド、CNのB²Σ⁺-X²Σ⁺バンド、NHのA³Π-X³Σ⁻バンドの(a),(b)各スキームに対する飽和励起光強度の測定結果について示す。ここで飽和励起光強度とは励起光強度と蛍光信号の比例関係が乱れ始める強度を意味する。(a)は(b)のスキームより吸収が強く励起光強度を増加させた場合シグナルの飽和が早いので、結果として吸収の弱い(b)のスキームによる測定が強い蛍光強度を得ることができる。これよりCH,CN,NHの可視化には(b)の励起検出スキームを利用する手法が最適である。

Fig. 2 Excitation scans of CH C²Σ⁺-X²Π(1,0) band

3. 2 CH分布の可視化 CHの可視化には励起バンドとして291nm付近のC²Σ⁺-X²Π(1, 0)バンド、検出バンドとして315nm付近のC²Σ⁺-X²Π(1, 1)バンドを利用した。CHはC²Σ⁺準位に励起されたとき前期解離することが知られており、衝突失活による誤差の影響を抑え蛍光強度と分子数の線形性の保たれた準定量測定が可能となる。常圧下での衝突失活寿命は1.5~2.5nsといわれているのに対し、C²Σ⁺(v=0)の解離寿命は狭帯域レーザーの半値幅測定から約4nsと推定されている⁽¹⁷⁾。これより上準位のC²Σ⁺(v=1)の解離寿命は(v=0)のそれと比べて1/3と推定されるため⁽¹⁸⁾、この準位を励起した場合、分子は衝突失活される以前に前期解離を起こし衝突失活による誤差を低減できるため分子数と信号強度の線形性は改善される。

図2にCHのC²Σ⁺-X²Π(1, 0)バンドの励起波長スキャンスペクトルの一例を示す。LIFシグナルは315nm中心、半値幅10nmのバンドパスフィルターを通じて光電子増倍管(PMT)とボックスカー積分器により315nm中心、半値幅10nmのバンドパスフィルターを通じて検出された。291nm付近にC²Σ⁺-X²Π(1, 0)バンドのQブランチの吸収線が観測されるが、これ以外に多数のピークが存在する。これらは全てOHのA²Σ⁺-X²Π(1, 0)バンドの吸収線であり、315nm付近にA²Σ⁺-X²Π(1, 1)バンドの発光帯を有するために観測されたものである。2原子分子は離散的な吸収ピークを有するため、OHの吸収線を避け、CHのみを選択的に励起可能となる。可視化には、シグナルと分子数密度が比例関係と

Fig. 3 Excitation scans of CN B²Σ⁺-X²Σ⁺ (1,0) band

なるQ_i(9)を選択した。分子数密度とLIFシグナル強度との線形性のずれは、ボルツマン分布の温度変化に起因する誤差のみを考慮すれば1200~2500Kの領域において±4.5%以内と見積れる。

CH₄/空気予混合乱流火炎の一例とその断面におけるCH分布の測定結果を図5に示す。CH₄と空気の流量はバーナー側がそれぞれ1.0, 7.0 l/min, 当量比が1.36でレイノルズ数2000に相当し、補炎用スリット側がそれぞれ0.1, 0.2 l/minである。レーザー光強度は1.4 MW/cm²であり、この強度においてCHのLIFシグナルは不飽和である。シグナルは前記のバンドパスフィルターを通じて観測された。それぞれの画像の高さは20 mmで、バーナー高さを変化させて別時間に計測した2枚の画像をつないでいる。シグナル強度は最大値で正規化している。画像全体に存在するノイズは、散乱光の一部がバンドパスフィルターを通過したため生じたものである。この火炎においてCHは内炎の反応帯に添ってほぼ一様な濃度で分布していることが可視化されている。また乱流火炎の特長である皺状の火炎面がCH分布により可視化されている。

3. 3 CN分布の可視化 CNの可視化には励起バンドとして356 nm付近のB²Σ⁺-X²Σ⁺ (1, 0)バンド、検出バンドとして387 nm付近のB²Σ⁺-X²Σ⁺ (1, 1)バンドを利用した。B²Σ⁺(v=1)準位は前期解離準位でなく定性測定となる。図3にこの励起検出スキームによる励起波長スキャンスペクトルの一例を示す。シグナルは

Fig. 4 Excitation scans of NH A³Π-X³Σ⁺ (1,0) band

PMTの前面に配置された387 nm中心、半値幅10 nmのバンドパスフィルターを通じて検出された。356 nm付近にCNのB²Σ⁺-X²Σ⁺ (1, 0)バンドのRブランチの吸収線が観測される。これらの吸収線のうち温度変化に対して安定な吸収線R(24)を可視化に利用した。この場合、衝突失活断面積一定とすれば、温度変化に起因する分子数密度とシグナルの線形性のずれは1000~2500 Kの領域において±5%以内である。

CH₄/空気予混合乱流火炎断面におけるCN分布を図6に示す。CH₄と空気の流量はそれぞれバーナー側が1.0, 8.0 l/minで当量比1.19でレイノルズ数2300、スリット側が0.1, 0.2 l/minである。シグナルは前記のバンドパスフィルターを通じて観測された。励起レーザー光強度は0.8 MW/cm²であり、この領域ではCNのLIFシグナルは不飽和である。バーナーの高さを20 mm変化させて別時間に測定した高さ20 mmの画像を2枚をつないでいる。画像全体に存在するノイズは、CH同様散乱光の一部がバンドパスフィルターを通過したためである。定性的測定であるもののCNが内炎の反応帯にそって一様に分布している様子が可視化されている。励起波長と検出波長が近接する従来のCN測定法の検出限界は2 ppmであるのに対し⁽⁹⁾、CH₄/空気火炎中のCN濃度はsub ppmと予測されており⁽⁸⁾、この結果はCN測定の検出限界が1ケタ程度向上したことを示している。

3. 4 NH分布の可視化 NHの可視化には305 nm付近のA³Π-X³Σ⁺ (1, 0)バンド励起、337 nm付近のA³Π-X³Σ⁺ (1, 1)バンド蛍光検出による測定を試みた。

Fig. 5(a) A direct photograph of a turbulent flame

Fig. 6 A CN fluorescence image in a turbulent flame cross section

Fig. 5(b) A CH fluorescence image in a turbulent flame cross section

Fig. 7 A NH fluorescence image in a turbulent flame cross section

CN同様、励起準位は前期解離準位でなく定性的測定である。図4に励起波長スキャン測定の結果を示す。シグナルはPMTの前面に取付けられた337nm中心、半値幅10nmのバンドパスフィルターを通じて観測された。305nm付近にNHのA³Π-X³Σ(1, 1)バンドのQブランチが観測される。これに加えてOHの吸収線が観測されるが、これらはOHのA³Π-X³Σ(0, 0)バンドのSブランチであり、発光バンドとして340nm付近にA³Π-X³Σ(0, 1)バンドが存在するために観測されたものである。吸収ピークが離散的なため、NHを選択的に励起することが可能となる。これらのうち温度変化に対して安定な吸収線Q₃(6)を可視化に利用した。この場合、温度変化に起因する分子数密度とシグナルの線形性のずれは衝突失活断面積を一定とすれば1000~2500Kの領域において±6.5%以内である。

CH₄/空気予混合乱流火炎断面におけるNH分布を図7に示す。CH₄と空気の流量はバーナー側それぞれが1.0, 8.0l/min, 当量比1.19でレイノルズ数2300に相当し、スリット側がそれぞれ0.1, 0.2l/minである。励起レーザー光強度は1.4MW/cm²である。別時間に計測された高さ20mmの画像を2枚つないでいる。シグナルが非常に微弱なため得られた画像は光子画像であり、ようやくNHの分布が確認できる程度であるが、内炎に添ってほぼ一様に存在する様子が可視化されている。従来のNH測定法の検出限界は1ppm程度であるのに対し⁽¹¹⁾, CH₄/空気火炎中のNH濃度は0.01-0.1ppmと予測されており⁽⁸⁾, これはNH測定法の検出限界が1-2ケタ向上したことを示している。

4. 結 論

平面レーザー誘起蛍光法(PLIF)による実用的な燃焼場のNO_x生成評価手法の確立を目指し, prompt NOプロセスの中間体であるCH, CN, NHのCH₄/空気乱流火炎断面における2次元濃度分布の測定を行った。これらの測定は量子収率の低い常圧下で, かつCH₄/空気火炎という低濃度の条件の下(CH:1-10ppm, CN:sub ppm, NH:0.01-0.1ppm)で, 検出器の高感度化, 結像光学系の最適化に加え, 励起検出スキームの最適化により達成されたものである。励起検出スキームについては数々の3準位系の中でも迷光除去による蛍光の損失を最低限に抑え高S/Nが得られるスキームを選択した。

これらの改良の結果, CHについては前期解離を利用することで衝突失活による測定誤差を低減した準定量的測定に成功した。励起検出スキームとして291.13nmのC²Σ⁺-X²Π(1, 0)バンドQ₁(9)励起, 315nm付近のC²Σ⁺-X²Π(1, 1)バンドの蛍光検出を利用した。ま

たCN, NHについては, はじめてCH₄/空気乱流火炎中において単発レーザーモードによるPLIF測定が可能となった。利用したスキームはCN測定では356.47nmのB²Σ⁺-X²Σ⁺(1, 0)バンドR(24)励起, 387nm付近のB²Σ⁺-X²Σ⁺(1, 1)バンド蛍光検出, NH測定では305.18nm付近のA³Π-X³Σ(1, 0)バンドQ₃(6)励起, 337nm付近のA³Π-X³Σ(1, 1)バンド蛍光検出である。これらの結果は励起波長と検出波長が近接する従来の手法^{(10),(12)}と比較してともに1-2ケタ検出限界が向上したことに相当する。得られた測定画像からCH, CN, NHはCH₄/空気予混合乱流火炎において共に内炎の反応帯に添ってほぼ一様に存在することが明らかとなった。

本研究では, PLIFを用いた常圧火炎中のCH, CN, NHの低濃度2次元計測が実現されたが, これらの技術は窒素化合物を混入した測定の容易な減圧モデル火炎による反応解析だけでなく, より実用に近い燃焼場, 例えば常圧下の炭化水素火炎中のprompt NO生成等の反応解析にも応用可能であろう。

文 献

- (1) Arnold, A., Ketterle, W., Becker, H. and Wolfrum, I., Appl. Phys. B, **51** (1990), 99
- (2) Lee, M. P., Paul, P. H. and Hanson, R. K., Opt. Lett., **11** (1986), 7
- (3) Haumann, J., Seitzman, J. M. and Hanson, R. K., Opt. Lett., **11** (1986), 776
- (4) McMillin, B. K., Lee, M. P. and Hanson, R. K., AIAA J., **30** (1992), 436
- (5) Allen, M. G., Howe, R. D. and Hanson, R. K., Opt. Lett., **11** (1986), 126
- (6) Namazian, M., Schmitt, R. L. and Long, M. B., Appl. Opt., **27** (1988), 3597
- (7) Miller, J. A. and Bowman, C. T., Prog. Energy Combust. Sci., **15** (1989), 287
- (8) 本間, 長谷, 東京ガスエネルギー技術研究所技法, **2** (1992), 1他
- (9) Etzkorn, T. et al., Proc. 24th Int. Symp. Combustion (1992), 925
- (10) Anderson, W. R., Decker, L. J. and Kotlar, A. J., Combust. Flame, **48** (1982), 179
- (11) Rensberger, K. J., Jeffries, J. B., Copeland, R. A., Kohse-Hoinghaus, K. K., Wise, M. L. and Crosley, D. L., Appl. Opt., **28** (1989), 3556
- (12) Verdick, J. F. and Bonczyk, P. A., Proc. 18th Int. Symp. Combustion (1981), 1559

- (13) Crosley, D. R., High Temp. Mater. Processes, **7** (1986), 41
- (14) Liszt, H. S. and Smith, W. H., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **12** (1972), 947
- (15) Jeffries, J. B., Copeland, R. A. and Crosley, D. R., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **37** (1987), 419
- (16) Lavendy, H., Gandara, G. and Robbe, J. M., J. Molecular Spectrosc., **106** (1984), 395
- (17) Singh, M. and Chaturvedi, J. P., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., **37** (1987), 81
- (18) Ubachs, W., Meyer, G., Meulen, J. and Dymanus, A., J. Chem. Phys., **84** (1986), 3032
- (19) Brzozowski, J., Bunker, P., Elander, N. and Erman, P., Astrophys. J., **207** (1976), 414
-