平たんバーナ上に保持された低温度炎の発光とガス組成*

野 勢 正 和^{*1}, 古 谷 正 広^{*2}, 太 田 安 彦^{*2}Emission Spectra and Oxidation Products of Low-Temperature Flames
in Flat-Flame Burner

Masakazu NOSE, Masahiro FURUTANI and Yasuhiko OHTA

Low-temperature flames established on a flat-flame burner are investigated using rich diethyl ether/air mixtures to acquire a new knowledge of self-ignition processes. Temperature, chemical species and emission spectra are measured along with the burner axis. A series of cool flame, blue flame and a bright yellow column appears in a case of equivalence ratio 2.0. A dark zone demarcates between the blue flame and yellow column. Fuel enrichment causes a yellow column disappearance. Onset temperatures of cool and blue flame are 400 and 850 K respectively, which are independent to the equivalence ratios. Blue flame emission spectra contain an emission ranging from 720 to 810 nm in wave length, which can be estimated to be the H₂O spectrum. Yellow column spectra are similar to that of black bodies; the emission probably from solid carbon particles therewith. The dark zone has similar near-infrared emission spectra and intensity to the blue flame though the visible emission is quite weak. The appearance of blue flame is closely related to an intensive decomposition of fuel, i. e., only when the decomposition reactions complete in the blue flame, the low-temperature oxidation process is raised to the final hot-flame stage.

Key Words: Combustion, Spectroscopic Measurement, Combustion Products, Internal Combustion Engine, Ignition

1. は じ め に

燃料の低温度酸化過程を積極的に利用する予混合圧縮自着火機関を先に提案した⁽¹⁾。ほぼ時期を同じくしてこのコンセプトに近いディーゼル機関の構想がいくつか呈示された⁽²⁾⁽³⁾。希薄予混合圧縮自着火機関ではオクタン価の異なる二つの燃料によって、チャージ全体のオクタン価を変えると同時に当量比を変えて、着火時期を制御している⁽¹⁾。予混合化ディーゼルを含むこの方式の内燃機関をさらに発展させるにも、従来形機関の火花ノックを抑制するためにも、新たに着火の制御手法を見いだすことが望まれている。

ここでは低温度自着火についての新たな視点を得るために、かつての平たん炎バーナ(ポーリングバーナ)⁽⁴⁾を再登場させる。バーナの上に定在させた低温度炎の研究はかなり行われており、それなりのデータも得られている(例えば^{(4)~(6)})。急速圧縮機による自着火より時間分解能が格段に大きい。バーナ上に低温度炎を安定に保持し、熱炎への発展を抑えるために、

過濃予混合気を用いる。このような過濃低温度炎を対象に紫外域から近赤外域の波長における発光スペクトルをより広く測定する。また温度測定とガス組成分析を行い、それらから空間熱発生速度を算出する。あわせて、ここでの過濃低温度炎とピストン圧縮による量論、もしくは希薄の低温度炎について冷炎、青炎とを個別に比較することを試みる。

2. 実験装置および方法

ここで用いた実験装置の概要を図1に示す。ポーリングバーナ本体には既報のもの⁽⁴⁾をもとに改良が加えられている。バーナ出口には予混合気を整流し、予熱する直径50 mmのハニカムヒータユニットがある。燃料は保温されたパイレックス製の蒸発混合槽内に電子式燃料噴射弁によって投入される。バーナの上に内径104.6 mm、長さ172 mmの溶融石英製の円筒を置き、その上にセラミックファイバ製の厚板マトリックスを置く。低温度炎は石英円筒内で生じ、熱炎はセラミックファイバ格子の上に保持される。このとき熱炎は周囲空気との拡散炎である。燃料はジエチルエーテル、酸化剤は空気であって、設定当量比は2.0, 3.0, 6.5である。供給空気量は当量比2.0と3.0では208 cm³/sであり、当量比6.5では161 cm³/sである。

* 原稿受付 1998年1月16日。

^{*1} 准員, 名古屋工業大学大学院 (☎466-8555 名古屋市昭和区御器所町)。^{*2} 正員, 名古屋工業大学工学部。

Fig. 1 Schematics of flat burner

炎からの発光は2枚の石英製球面平凸レンズ(焦点距離:120 mm)によって分光器(日本分光:CT-25 N)の入射スリットに集光され、光電子増倍管(浜松ホトニクス:R 3896 形, 分光感度 190~900 nm)によって検出される。分光器の光軸に一致させた半導体レーザー光で計測位置を確認する。ここで以降表示する光電流の値は分光感度で補正されていない生の値である。二次光を遮るために観測波長が 620 nm 以上では赤色フィルタ(東芝化成:R 62, 透過波長:620 nm~)が取り付けられている。スリット幅は冷炎を計測するときは 200 μm に、青炎と、Dark Zone では 50 μm , Yellow Column⁽⁵⁾と熱炎の場合には 10 μm にしている。いずれの場合でもスリットの高さは 1 mm である。ここでの発光の検出分解能は 1 mm 以内である。温度測定には線径 50 μm の K 形熱電対を用い、バーナ中心軸上を 10 mm/min の速度で移動させながら測定した。熱電対出力に熱ふく射損失補正は施されていない。ガス分析の対象としたのは酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水、メタン、エタン、エチレン、メタノール、アセトアルデヒド、ジエチルエーテルである。分析はガスクロマトグラフ(島津:GC-4 BPT/F & GC-6 AM)によって行われる。分離カラムとして Gaskuropack 54, WG-100, Molecular Sieve 5 A, Porapak T を用いた。サンプリング位置はバーナ中心軸上である。サンプリングプローブの先端は水冷されている。サンプリング配管は保温されており、水の凝集を防いでいる。サンプリングプローブの吸引部口径は 0.8 mm である。温度測定もしくはガスサンプリングを行う範囲はバーナ出口上方 50 mm から 104

Fig. 2 Low-temperature flames shape

mm である。サンプリングを行っても火炎は乱されない。低温度炎は 35 mm カメラで、シャッタ 0.25 s にて撮影される。フィルムは Tri-X pan(Kodak: ISO 400)である。

3. 実験結果および考察

3・1 低温度炎の形態観察 ここでの設定当量比である当量比 2.0, 3.0, 6.5 でどのような低温度炎が発生するのか、特に形状が平たんであるか調べた。35 mm カメラで撮影した写真を図 2 に示す。

当量比 3.0 では上流から順に冷炎、青炎が認められる。当量比 6.5 でも冷炎の上に青炎が撮影されているが、肉眼ではかすかに見える程度である。当量比 2.0 では青炎の後流に Yellow Column⁽⁵⁾と呼ばれる輝度の高い黄色領域が現れる。写真ではさほど明確ではないが青炎と Yellow Column の間には暗い層(これを Dark Zone と呼ぶ)があることが確認できる。冷炎の形状はほぼ平たんである。青炎は若干、弓状になっている。

3・2 低温度炎の温度履歴 図 3 に各当量比での低温度炎の温度履歴を示す。図 3 中には肉眼で確認できる冷炎、青炎、Dark Zone、Yellow Column の位置を併せて示している。横軸はバーナ出口からの距離である。どの当量比にあっても 400 K 付近から急激に温度が上昇し始め、その後、いったん温度上昇は緩慢になり、850 K 付近から再び上昇し始める。最初の温度上昇が冷炎によるものであり、次段の温度上昇が青炎によるものである。肉眼によって低温度炎が認められる箇所では温度が急激に変化することがわかる。

Fig. 3 Temperature profiles of low-temperature flames ($\phi=2.0, 3.0, 6.5$)

冷炎の縮退による温度上昇の停滞は当量比 3.0 で明確である。当量比 2.0 では冷炎と青炎との間隔が小さいために、当量比 3.0 に比べると冷炎の縮退挙動はそれほど明確ではない。Dark Zone に入っても温度は上昇しており、その後流にある Yellow Column に入ると温度上昇は終わる。当量比 6.5 では青炎による温度上昇は認められるものの、ごくわずかである。

3.3 低温度炎の発光スペクトル これまで低温度炎の発光スペクトルがまったく調べられていないわけではないが、近赤外域の情報が欠落している。ここでは紫外域から近赤外域に至るまでの発光スペクトルを採取する。

図 4 は当量比 2.0 での冷炎、青炎、Dark Zone、Yellow Column、熱炎のスペクトル分布である。これ以降のスペクトル分布を示した図には、得られているピークに相当するであろう発光化学種名を示した。冷炎と青炎については肉眼で確認できる炎の幅の中央部に合せている。Dark Zone と Yellow Column についても幅のほぼ中央を計測している。熱炎の計測位置はセラミックスプレートより 10 mm 上の位置である。図 4 中にそれぞれの計測位置のバーナ出口からの距離を示してある。

図 5 は当量比 3.0 での冷炎、青炎、青炎後流、熱炎のスペクトルである。これに加えて低温度炎を発生させずに混合気をセラミック格子で燃焼させたときの火炎(ここでは Normal Flame と称す)のスペクトルを比較のために示す。計測位置は冷炎がバーナ出口か

Fig. 4 Emission spectra of cool flame, blue flame, dark zone, yellow column and hot flame ($\phi=2.0$)

Fig. 5 Emission spectra of cool flame, blue flame, post-blue flame, hot flame and normal flame ($\phi=3.0$)

ら 77 mm, 青炎が 88 mm, 熱炎は 125 mm であり, Normal Flame は熱炎と同じ位置である。当量比 2.0 の Dark Zone と比較するために、当量比 3.0 の青炎後流域でも発光を計測した。計測位置は青炎の発光帯

Fig. 6 Emission spectra of cool flame, hot flame and normal flame ($\phi=6.5$)

より下流 5 mm の位置(バーナ出口からは 93 mm 上方)である。

図 6 は当量比 6.5 のものである。冷炎の計測位置はバーナ出口から 86 mm で、熱炎のそれは 125 mm である。この場合、青炎は肉眼で確認困難であるために計測されていない。これ以降、紫外・可視域と称するのは 250~610 nm を、近赤外域とは 620~900 nm をいう。発光波長がそれに該当する化学種名をそれぞれの図に付記した。

いずれの当量比においても冷炎、青炎の可視域発光スペクトルの形はよく似ている。しかし青炎では 300~330 nm から発光が観測されるが、冷炎ではそこは明確ではない。これはピストン圧縮によって生じる自着火青炎を適切に同定する波長が 330 nm (HCO: Vaidya's Hydrocarbon Flame Bands) である⁽⁷⁾ ことに対応する。青炎では 720, 810 nm 付近にも発光があるのに対して、冷炎ではそれらも明確ではない。特に当量比 6.5 での近赤外域にはほとんど何も検出されていない。

Yellow Column の発光は 400 nm 付近から始まり、波長が長くなるに従って強度が上がって、近赤外域に至るまで明確なピークをもたない。820 nm 付近からは急激に出力が下がっているが、これは光電子増倍管の分光感度がこのあたりから下がることによる。Dark Zone では紫外・可視域での発光は弱い、近赤外域でのスペクトルは青炎のものとよく似ており、発光強度もほぼ同程度になっている。Dark Zone のスペクトルの形はその後流にある Yellow Column のスペクトルとは異なっており、Dark Zone のスペクトルに Yellow Column の光が混ざっているということはない。当量比 3.0 の青炎後流でも可視域の発光は確認

Fig. 7 Concentration of gaseous products in low-temperature oxidation of diethyl ether/air mixture ($\phi=2.0$)

できない。また Dark Zone にみあう青炎から 5 mm 後流の発光を調べたが、紫外域から近赤外域の全域で発光は弱かった。

熱炎の紫外・可視域のスペクトルを見ると、当量比 2.0 と 3.0 では化学発光のピークが現れるのに対して、当量比 6.5 ではそれが弱くなっている。これとは逆に、近赤外域では過濃になるに従って発光強度は高くなる。低温度酸化過程を経ていない Normal Flame と低温度酸化過程を経て生じる熱炎とを比較すると Normal Flame のほうが近赤外域での発光が強い。通常の過濃側火炎伝播限界を超えたところでも冷炎は生じる。低温度炎反応を経て生じる熱炎とそれを経ない Normal Flame とではともに熱炎であるはいえ、その発光挙動は大きく異なる。

ここでは示さないが、同一スリット幅にして、冷炎と青炎の可視域での光電流最大値を比較すると、当量比 3.0 の場合、青炎は冷炎の約 8 倍になっている。ま

Fig. 8 Concentration of gaseous products in low-temperature oxidation of diethyl ether/air mixture ($\phi=3.0$)

Fig. 9 Concentration of gaseous products in low-temperature oxidation of diethyl ether/air mixture ($\phi=6.5$)

た冷炎の発光は当量比が高く過濃になるに従って強くなり、青炎のそれは逆に弱くなる。

3.4 低温度炎のガス組成 各当量比でのガス分析の結果を図7～9に示す。図7～9の横軸はバーナ出口からの距離である。縦軸には分析した物質のモル数と分析対象とした物質の総モル数との比を取っている。図3に示した、肉眼による各低温度炎の位置を併せて示してある。

温度履歴と組成履歴を比較すると、温度が最初に上昇し始めるとき、ガス組成の履歴は大きく変化し始める。肉眼による冷炎の発光帯はそれよりも遅れ、発光が見えなくなるところから冷炎は縮退し始めることがわかる。温度が上昇し始める位置よりも上流で燃料と酸素の濃度は、若干量ではあるが、減少し始めている。この時期が冷炎前反応期間であり、その後の温度上昇が冷炎反応によるものであると考える。最も空間分解能が必要な当量比2.0では冷炎の縮退挙動はエチレン

の履歴が示すにとどまっているものの、青炎後方の特徴はほぼ得られている。急速圧縮機などで得られるピストン圧縮自着火冷炎ではここで見られるような発光と温度のずれは見られない。それは進行している各段階の冷炎が空間的に混じっているためであろう。そのような冷炎反応の進行を空間的に分離できることが平たんバーナの優位性である。

これ以降、冷炎、青炎、Yellow Columnの組成と称するものはそれぞれの発光帯の領域でのもの、Dark Zoneについては青炎とYellow Columnの間のものとする。

いずれの当量比でも熱炎に至るまでの二酸化炭素濃度は一酸化炭素濃度よりも低い。希薄予混合気ピストン圧縮自着火の着火前誘導期間においても二酸化炭素は一酸化炭素よりも低い濃度で推移する⁽⁸⁾。一酸化炭素は青炎とその後流で最も多く生成される。当量比2.0ではDark Zoneに至っても二酸化炭素濃度は増

加し続ける。このため熱炎直前での二酸化炭素濃度は最も高くなっている。

冷炎の発光が見えなくなるまでに消費される酸素と燃料は当量比が高くなるに従って多くなる。この傾向は冷炎完了から青炎完了まででも同じである。当量比2.0と3.0では青炎まで見たほうが燃料、酸素ともにその消費量は多い。当量比6.5では青炎反応が弱いためにこの濃度表示ではこれが逆転しているのであろう。

青炎が完了してすぐ次の計測点での酸素濃度を比較すると、当量比2.0では3.1%(青炎より3 mm 上方)、当量比3.0では1.7%(青炎より6 mm 上方)、当量比6.5では1.2%(青炎より5 mm 上方)である。燃料は当量比2.0では1.7%、当量比3.0では0.3%、当量比6.5では0.8%である。当量比が高くなるに従って残留酸素、燃料濃度は低くなる傾向にある。

アセトアルデヒドとメタノールの観測量は青炎が発生する直前で最大値となり、それより後流では減っていく。アセトアルデヒドとメタノールの濃度履歴によっても青炎反応の開始を知ることができる。

水素、メタン、エチレンはアセトアルデヒドとは逆に青炎に入ってから急激に濃度が上がる。青炎以降でのメタンとエチレンについては当量比が高くなるに従ってそれらの濃度は高くなる。水素濃度に関しては当量比2.0と3.0ではほぼ同じであるが、当量比6.5では低い。

燃焼最終生成物である二酸化炭素と水に注目すると、当量比3.0で最もよくわかるが、水の濃度は冷炎の縮退挙動に呼応しており、かつ青炎で急激に上がる。二酸化炭素濃度の履歴よりも水の濃度履歴のほうが発熱反応の強弱を知るには適していることがわかる。

青炎で酸素濃度が最も高いのは当量比2.0であるが、Yellow Columnでは当量比3.0の青炎後流と同程度にまで酸素濃度が減少する。Yellow Columnや当量比3.0、6.5での青炎後流で温度が下がるのは、そこで酸素と燃料がほぼ消費されるためであることがわかる。低温度酸化反応が次段に進むために必要な最低限の酸素が保証されているDark Zoneと当量比3.0の青炎後流とでは見掛けは変わらないが状況はまったく異なる。

当量比6.5では低温度酸化過程が進行するにつれて分析対象物質の全モル数は小さくなっていく。これは分析の対象となっていない物質が増えていることを意味している。当量比6.5の熱炎の近赤外域での発光スペクトルの形が低温度酸化反応を経ていないNormal

Flameに近くなるのは、青炎後流に残留する可燃分がすすとなり、それが固体ふく射を放つためであると考えられる。Yellow Columnの発光スペクトルは固体ふく射によく似ている。Yellow Column以降ではガス組成はほとんど変化しなくなることから、Yellow Columnまでにほぼ燃料分解とそれに関する酸化反応は終了していると考えられる。これに加えてDark Zoneで温度が上昇するために、Yellow Columnの温度はほかの当量比の青炎の後方に比べて高くなる。

当量比の高いほうが青炎後流ですすが生成されやすい環境であると考えられるが、高い当量比ではYellow Columnは現れない。青炎後方で一酸化炭素が生成され続けるなど、当量比2.0での青炎後方に比べて低温度酸化反応が未成熟な段階であると見えることができる。

既報⁽⁸⁾において量論予混合ピストン圧縮低温度着火過程でのガス組成を調べている。これとここで得られているガス組成の履歴を比較すると、その傾向はよく一致している。

3.5 低温度炎の空間熱発生速度 層流火炎伝ばの一次元熱理論を用いて、温度履歴から冷炎と青炎の空間熱発生速度を算出した。計算に必要な熱伝導率と比熱についてはここで分析した12種類の物質についての推算値⁽⁹⁾を用いた。温度は空間的に連続して計測しているが、ガス組成の計測点は離散的である。そこでガス組成をスプライン補間してここでの計算に用いた。

図10に計算結果を示す。図10中には肉眼で確認できる低温度炎の範囲を示してある。横軸を温度に取っ

Fig. 10 Comparison of heat release rate between equivalence ratios 2.0 and 6.5

である。400 K 付近から熱発生が始まっている。冷炎の縮退挙動は当量比 3.0 と 6.5 で明確である。当量比 2.0 と 3.0 で冷炎と青炎での最大空間熱発生速度を比較すると青炎のほうが 1.3 倍から 2 倍大きい。当量比 6.5 では青炎のほうが小さくなっているが、ガス分析の結果から、この当量比では冷炎後流で青炎が発生するのに必要な最低限の酸素しか残っていないため、青炎反応が十分に起こっていないためであることが知られる。

当量比が高いほど冷炎の空間熱発生速度は大きくなるのに対して、青炎ではその逆に小さくなる。これは酸素や燃料の消費量、もしくは可視域での発光強度と当量比の関係と同じである。当量比 2.0 で見られる Dark Zone での空間熱発生速度は青炎と同じレベルにある。

4. お わ り に

過濃なジェチルエーテル/空気混合気の低温度炎と熱炎について発光スペクトル分布、ガス組成、温度分布を調べた。

冷炎が発生する温度は 400 K、青炎は 850 K である。これらの温度は当量比によらない。温度が急激に上昇する位置と肉眼による低温度炎の位置は一致する。当量比 2.0 では冷炎と青炎に加えて青炎の後流に輝度の高い Yellow Column が発生し、青炎と Yellow Column の間には発光強度が弱い領域 (Dark Zone) が存在する。当量比 3.0 と 6.5 では青炎後流で温度上昇が止まるのに対して、当量比 2.0 では青炎の後流の Dark Zone でも温度は上昇し続けて、Yellow Column に至って温度上昇は止まる。

冷炎発光は混合気が過濃なほど強い。同じ当量比であれば青炎の発光のほうが発光強度は高い。青炎発光には 720 nm 付近と 810 nm 付近にピークが見られる。これらのピークは熱発生とガス組成から考えて H_2O : Vibration-Rotation Bands によるものであろう。当量比 2.0 の青炎後流にある Dark Zone では紫外・可視域の発光は弱くなるものの近赤外域でのスペクトルの形と発光強度は青炎のそれとほぼ等しい。当量比 3.0 の青炎後流ではそのようなことはない。Yellow Column が放つ発光はすすの固体ふく射で得られるものとよく似ている。

熱炎に至るまで一酸化炭素濃度は二酸化炭素濃度と比べて高い。これは一酸化炭素の酸化反応よりもほか

の反応が優位にあることを示している。アセトアルデヒドとメタノールは青炎が発生し始める位置で濃度が低下していくのに対して、水素、メタン、エチレンは青炎から急激に濃度は上がっていく。青炎では冷炎で発生した物質をさらに分解する反応が進行していると考えられる。当量比 2.0 でなら青炎後流で燃料分解段階を終えることができ、かつその後流で酸素が残っている。このような状況が Dark Zone での発熱をうながし、青炎とほぼ同じレベルにする。青炎での燃料分解が完了することが自着火熱炎の発生要件の一つに挙げられる。

既報⁽¹⁰⁾ において高沸点炭化水素の蒸気を微量に混合気に入れると自着火熱炎を抑制することができることを報告した。このとき混合気に混ぜる高沸点炭化水素は盛んに冷炎反応を起こすことがわかっている。青炎完了までに生成した物質で、それが分解されることが熱炎発生の条件であれば、高沸点炭化水素蒸気微量混入による熱炎抑制機構の一部はそれで説明できる。

低温度炎反応を経由したのち空気に混じってでる熱炎と燃料が直接空気と混じってできる熱炎とはその発光挙動が大きく異なる。燃料の分解過程を変えることによって火炎の形態を変えるということの可能性が示唆されている。

本実験の一部は文部省科学研究補助金(奨励 A: 08750231)によったことを記して謝意を表する。本研究を遂行するにあたり貢献のあった菅原良実、高橋徹の両君に感謝する。

文 献

- (1) 古谷正広・川島一仁・太田安彦, 第 12 回内燃機関シンポジウム, (1995), 259-264, 機論, 62-595, B(1996), 1240-1246.
- (2) 武田好央・新村恵一, 機講論, No. 95-10, (1995), 188-189.
- (3) 柳原弘道, 日本機械学会第 73 期全国大会講演論文集, F5-(1), (1995), 45-47.
- (4) Ohta, Y. and Takahashi, H., *Progress in Aeronautics and Astronautics*, 88 (1983), 38, AIAA.
- (5) Agnew, W. G. and Agnew, J. T., *Ind. Eng. Chem.* 48-12 (1956), 2224-2231.
- (6) 疋田強・末安重明, 石油学会誌, 7-11 (1964), 781-785.
- (7) Ohta, Y. and Furutani, M., *Archivum Combust.* 11-1/2 (1991), 44-52.
- (8) 古谷正広・太田安彦・杉本統宏・垣見貞昌・横田謙一・野勢正和, 第 14 回内燃機関シンポジウム講演集, (1997), 271-276.
- (9) 佐藤一雄, 物性値推算法, (1965), 107-123, 丸善.
- (10) 古谷正広・太田安彦, 機論, 60-571, B(1994), 1074-1080.