

近赤外域波長を用いた高温水素反応性ガス診断手法の確立

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻 准教授 中谷 辰爾

1.はじめに

近年、環境保全への関心から、環境負荷の少ないエネルギーの利用が望まれている。再生可能エネルギーとして、太陽光や風力発電などが検討されているものの、大型発電、自動車、航空機などへの応用は、そのエネルギー密度の大きさ、出力調整、蓄電池の問題等により限定されている。これらに対応したエネルギー源として、水素の利用が幅広く検討されている。発電用ガスタービン、航空機用エンジン、自動車用エンジン、ボイラー、燃料電池など幅広い利用が考えられており、今後水素の利用が幅広く広がると考えられる。水素の利用にあたっては、水素製造方法および安全性の確立が要求される。水素は水の電気分解などにより、再生可能エネルギーを用いて生成するのが望ましいが、エネルギー密度の問題、大電力による電気エネルギーからの製造によるエネルギーの質の低下、プラント規模、製造コスト等が問題となる。現在の水素生成の大部分は、炭化水素燃料やバイオマスなどの部分酸化や水蒸気改質により製造されている。また、近年鉄鋼生産過程におけるコークス炉生成ガスからの水素製造が考えられている。上記や固体酸化物燃料電池なども含む、高温環境下における水素生成過程の理解および状態のセンシングは水素生成の高効率化、制御および水素インフラの防災のために必要である。

本研究では、コークス炉生成ガス、水蒸気改質および部分酸化などの反応生成物を含む高温の水素生成過程に対し、気体から放射される近赤外光を追跡することにより、非接触で濃度や温度を測定する手法を提案し、その特性の把握、および可能性の検討を行う。それらの反応性ガスを模擬するため、水素/空気およびメタン/空気混合気を燃焼させ、水素を含む高温ガスを生成し、実験を行う。温度や濃度といった気体の特性を非接触で測定する手法としてはレーザーなど外部光源を用いた LIF[1]法、CARS[2]法、FT-IR などの赤外吸収分光法[3]、LIBS[4]法、二酸化炭素など気体そのものの放射を利用した赤外放射測定、化学反応により生じる化学発光を追跡した化学発光法[5]などがある。これらの手法は高価な光源やディテクターを利用する必要がある、光学系に関しても紫外光あるいは赤外光に対応したものをを用いる必要がある。本研究では 1100nm 以下の近赤外光を対象としている。この波長域は通常の CCD や CMOS などの素子で検知可能であり、光学系に関しても通常のガラスを使用することができる。火炎をプラズマの一種と考えた場合、近赤外域にある H α や OI などの原子スペクトルからの発光がある可能性がある。また、近赤外域には水蒸気の強い放射帯があり、二酸化炭素などの他の放射と比べて一桁以上大きい。これに基づき、本研究では、近赤外域に着目し、水素などの原子スペクトルによる近赤外放射による水素反応性ガスの濃度測定および水蒸気をターゲットとした温度測定手法の可能性について検討を行った。

2.実験方法

本研究は大気圧環境下において、水素/空気予混合バーナーにより高温ガスを生成し、その高温部における近赤外分光計測を実施する。計測には二種類のバーナーを使用した。実験装置の概略図を図 1, 2 に示す。一つは直径 1/2 インチ、肉厚 1mm ステンレス管の先端に濾過径 100 μm である直径 10.7mm の銅製の焼結金属板を設置したものである。もう一つはバーナー出口が多孔質金属であり、水冷可能であり平面火炎を生成できる McKenna バーナー(McKenna Products, CA 94565)である。高温水素反応性ガスおよび部分酸化、水蒸気改質環境を想定するため、当量比を変化させた水素/空気およびメタン/空気混合気を燃焼させ、その高温の燃焼ガスにおいて計測を行った。また、条件によっては高温ガスの温度をコントロールするため、窒素ガスによる希釈を行う。小流量の場合は浮子式流量計 (KOFLOC, RK1400), 質量流量制御器 (Tylan, FC2901, FC2921), 大流量の場合には、流量調整バルブ (Swagelok, SS-4L-MH) 上流下流の差圧を測定することにより求めた。計測にはシリカコーティングされた直径 0.025mm の R 種熱電対による温度計測, 分光器 (StellarNet, EPP2000-UVN-SR) を用いた分光測定, 直径 0.14mm の SiC ファイバー-SCS-6 による温度測定および赤外吸収フィルターを有しない単色の CMOS カメラを利用した。参照温度測定には熱電対および SiC ファイバーの発光による二色法[6]により行う。熱電対の電圧は A/D 変換ボード (CONTEC, AIO-163202FX-USB) によりデジタル信号に変換されたのち、PC に保存される。分光器には受光用ファイバー (StellarNet, F1000-UV-VIS-SR) および焦点距離 50mm の近赤外用アクロマティックレンズ (シグマ光機, DL-25-50PNIR) を用いている。レンズを用いることで光学深さを浅くし、測定範囲を限定した。定点分光測定を実施した後、その分光結果に基づきバンドパスフィルターを選択し、温度分布測定を実施した。二次元温度分布測定時には SiC ファイバーの放射により温度測定を行っており、上記の分光器を使用して実施した。また、二次元温度測定にはモノクロ CMOS カメラ (Baumer, HXG20NIR-F) あるいは高速度カメラ (Vision Research, Phantom Miro LC, Phantom Miro LC310) を利用した。本研究では、二種類のバンド

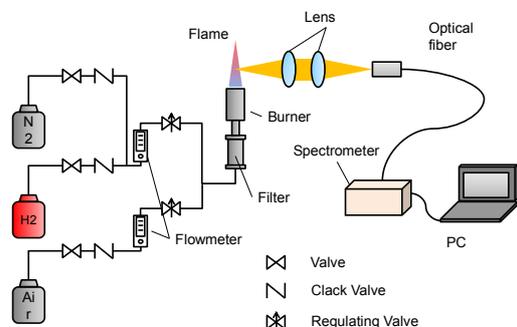


図 1 高温ガスの分光器による定点計測

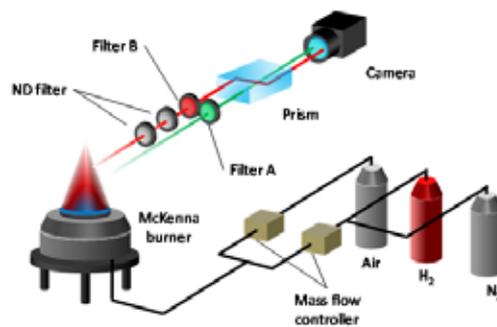


図 2 CMOS カメラによる近赤外二次元計測

パスフィルターを使用した。一つは中心波長 850nm, 半値幅 50nm, もう一つは中心波長 925nm, 半値幅 25nm (エドモンドオプティクス, TECHSPEC® ハードコート OD4 バンドパスフィルター) である。二次元温度測定実施時には, この二つのスペクトル強度に差があったので, 同程度の輝度にするため, ND フィルター (Kenko, PRO ND-2) 二枚を 925nm のフィルター前に設置した。その後, プリズムを使用することにより, 一つの CMOS 素子上に違う波長帯の放射画像を結像した。これらの波長帯の放射の強度比の違いから, 温度分布の計測を試みた。本研究は大気圧, 室温環境下で実験を実施した。

3.結果および考察

最初に 1/2 インチのバーナーを使用して水素反応性ガスの分光測定を行った。図 3 に当量比 $\phi=1.0$ の水素/空気予混合火炎に対して, 測定したバーナー火炎の様子と測定位置を示す。バーナー上端からの A, B, C 点の距離は各々 51mm, 41mm, 30mm である。その時の温度を熱電対により測定した。結果, A, B, C の順に 1352K, 1675K, 2036K であった。熱電対で得られた温度は, 放射による損失, 熱伝導等を補正し[7], 実温度に換算を行っている。熱電対の耐熱温度が補正の上限であるため, 本研究では 2000K 以下の点で計測を実施した。図 4 にその時の近赤外スペクトルの分布の結果を示す。スペクトルはセンサの感度特性およびファイバー等の減衰特性を考慮してある。ノイズの影響を軽減するため, 10 秒間計測を行った。近赤外域に強い発光スペクトル

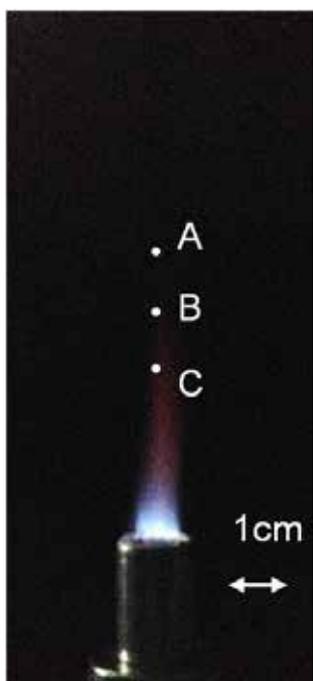


図 3 分光測定位置 ($\phi=1.0$)

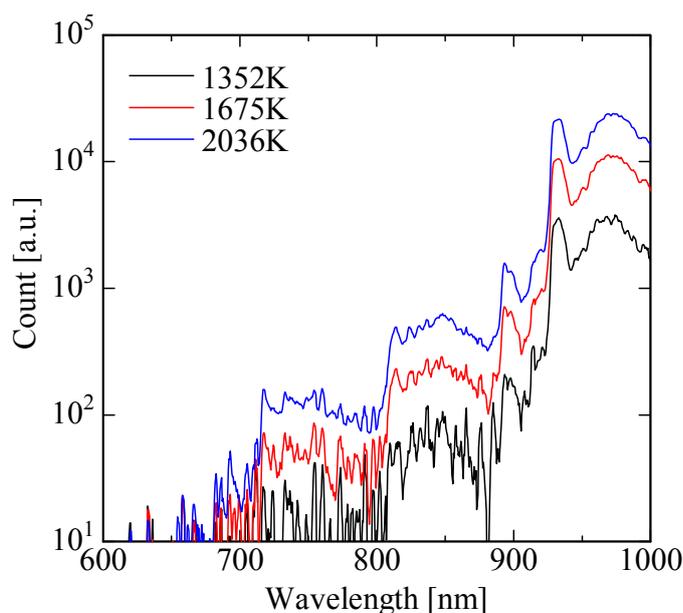


図 4 近赤外域におけるスペクトルの様子 ($\phi=1.0$)

があることがわかる。まず、原子からの発光に関して、 $H\alpha$ は 656.3nm, OI の三重項は 777.2~777.5nm, NI が 744.2nm, 746.8nm にあるが、この領域に明確なピークは観察されなかった。LIBS 法など、原子発光を測定する計測においては、この波長域に明確なピークが観察される[4]。この高温ガスにおいて幅広く観察される近赤外スペクトルはほとんどが水蒸気の放射に起因すると考えられる。Schefer らの水素の放射を計測した研究[8]によると、予混合、非予混合火炎両方の分光結果に強い水蒸気の放射が観察されている。高温ガス中の近赤外原子発光による濃度測定は不可能であることがわかる。一方で、温度が上昇するにつれて近赤外スペクトルが全体的に大きく上昇していることがわかる。いくつかの波長域毎に温度上昇による変化が異なることがわかる。この特性を用いて温度測定が可能であると考えられる。

温度測定を実施する際には、S/N 比を上昇させるために水蒸気の一つのピークを用い

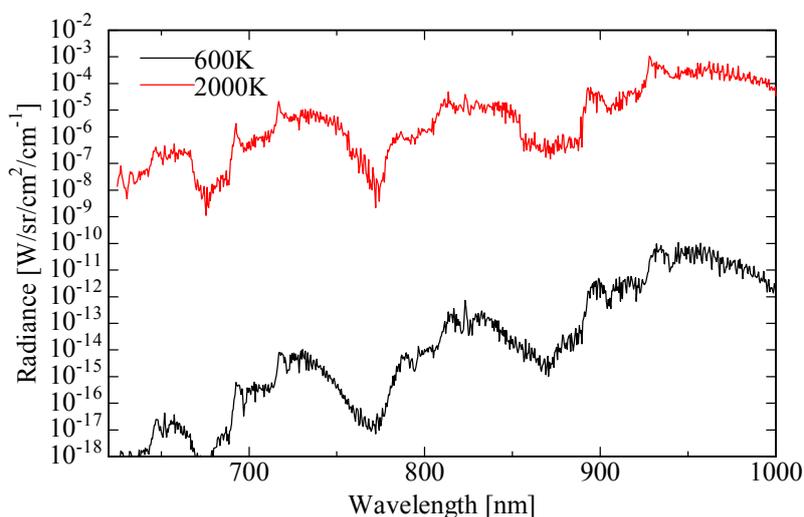


図 5 HITRAN による水蒸気放射スペクトルの計算結果

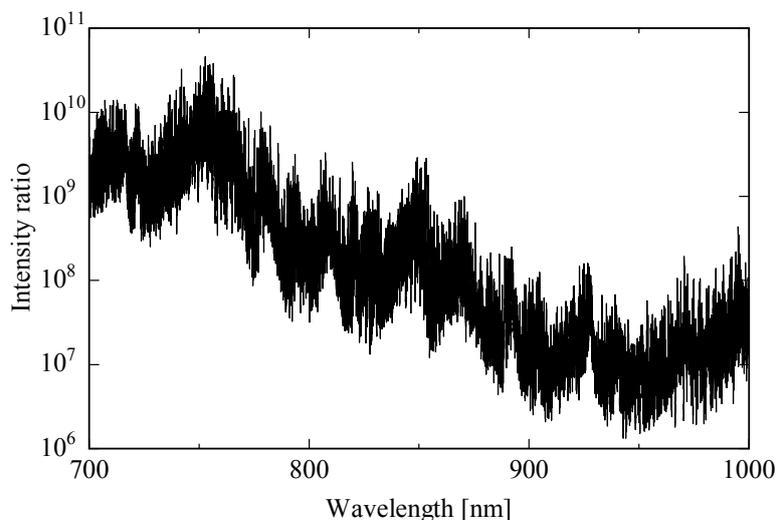


図 6 2000K と 600K のスペクトルの強度比

るのではなく、ある幅を持った波長域で計測を実施することが望ましい。そのため、二次元計測を実施するためにはバンドパスフィルターを使用する。温度測定に最適な波長帯を選択するため、まず HITRAN (High-resolution TRANsmission molecular absorption database) のデータを使用して、水蒸気の温度と各波長での発光強度の関係を比較した。図 5 に 600K および 2000K の時の HITRAN データベースから計算された水蒸気発光スペクトルを示す。また、図 6 に 2000K のスペクトルを 600K のもので割った時の結果である。この強度比がスペクトルの温度依存性を表している。700 から 800nm 付近は強度比が 10^9 以上であり、900nm から 1000nm 付近の強度比は 10^7 程度である。これらの差の大きな領域においてスペクトル強度比を求めることで、温度測定が実施できると考えられる。

これらの結果を参考に、エドモンドオプティクス社の三種類のフィルターを入手し、計測を行った。フィルターAは中心波長 850nm, 半値幅 50nm, フィルターBは 925nm, 25nm, フィルターCは 975nm, 50nm であった。これらの波長帯の信号強度の変化と温度の関係を求めるため、図 3 に示される外径 1/2 インチのバーナーを使用し、ノズル下流 23mm から 65mm の範囲で計測を行った。この時、水素および空気の流量は 13.9stdL/min, 5.8stdL/min であった。熱電対と分光器による同時測定を行い、放射と温度の関係を探った。分光結果に対して、フィルターの透過率を考慮し、発光強度比の温度依存性を求めた。図 7 に結果を示す。図中の破線は、HITRAN による水蒸気放射スペクトルにフィルターの透過率を乗じたものである。A/B, B/C の強度比が HITRAN による理論値と計算値で大きな差が出たのは、ファイバーの減衰率がフィルターBの透過波長帯で極端に大きいため、光ファイバーによる補正の誤差が大きくなったと考えられる。強度比の変化が大きいほど温度測定には適していると考えられるため、本研究では、フィルターAとBの組み合わせを用いることが良いと考えられる。

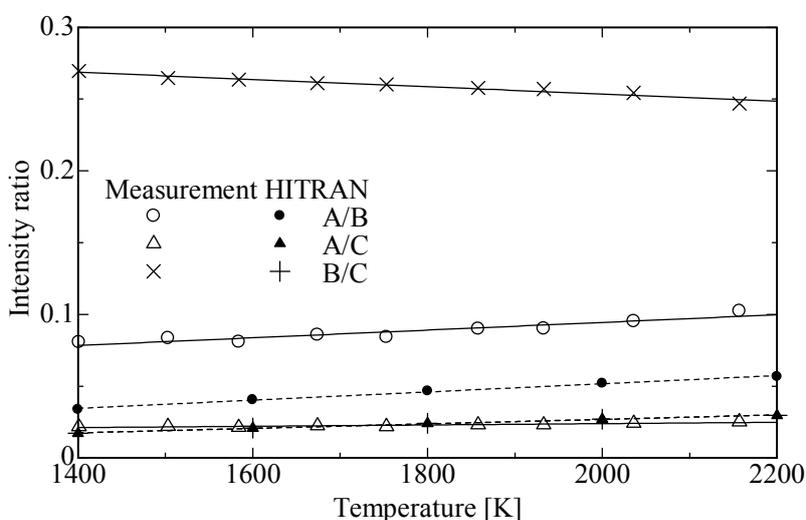


図 7 分光強度比と温度の関係

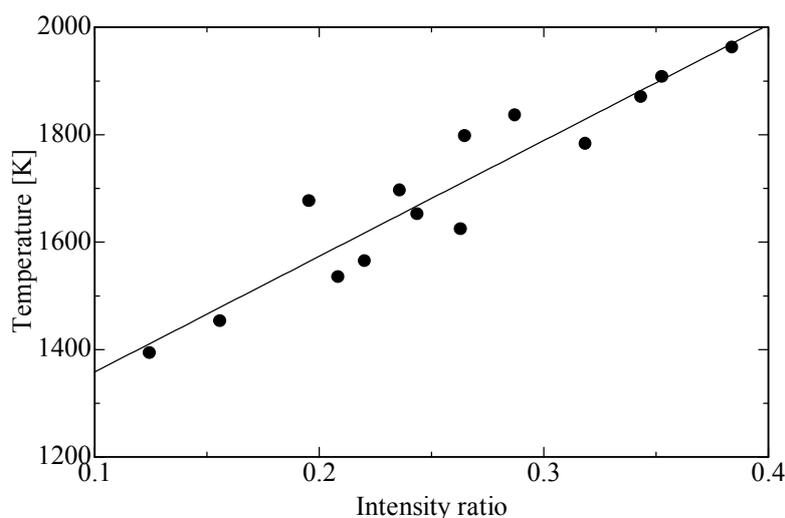
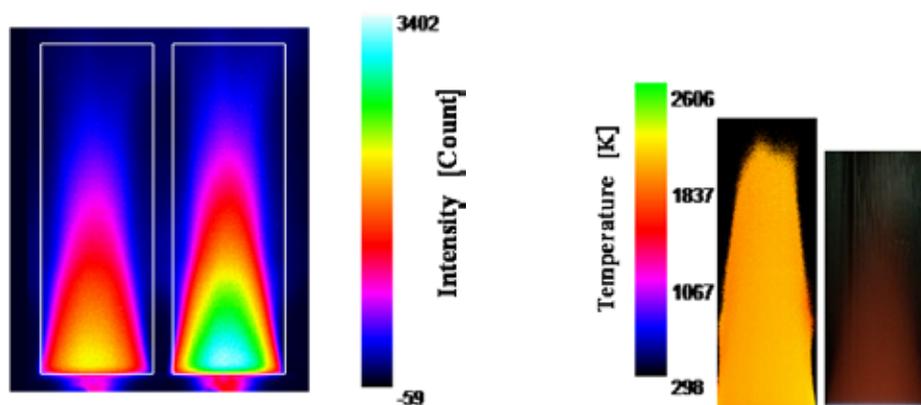


図 8 放射強度比と温度の関係



(a) フィルターA,Bによるステレオ画像 (b)温度分布と火炎の様子

図 9 McKenna バーナーにおける当量比 1.6 の水素/空気予混合燃焼ガスの温度分布測定結果と火炎の様子

McKenna バーナーを用いて、水素/空気予混合火炎を作成し、放射強度と温度の校正曲線を作成した McKenna バーナーにより平面火炎が作成可能であり、中心部においては安定した高温領域を作成することができる。熱電対を用いて温度測定を行った結果、水素/空気予混合気に対しては火炎温度からの誤差は小さかったが、メタン/空気混合気に対して測定を実施した結果、温度がかなり過小評価された。そのため、温度測定手法を変更した。SiC ファイバーを高温ガス中に挿入し、その放射により温度測定を実施した。SiC ファイバーの温度はガスの温度と比べて、輻射による損失があるため低い。そのため輻射補正を行った。灰色体近似を使用し、二色法により分光測定を行うことで温度を計測した[6]。流速に関しては、同様のバーナーを使用した Prucker らの実験結果[9]を参考にした。二次元温度測定用のカメラにより測定を行い、輝度を求めた。図 8 に温度とフィルター A と B によって測定された放射強度比の関係を示す。図 8 に示されるように概ね温度と放射強度比の間には線形関係が成り立っていることがわかる。使

用したカメラに対して，温度を T および放射強度比を R とすると，以下の関係式が成り立つ．

$$T = 2154 R + 1143 \quad (1)$$

この較正式を使用して，当量比 1.6 の水素/空気混合気の燃焼ガスに対して温度測定を実施した．その結果を図 9 に示す．SiC ファイバーを使用して温度を測定した結果，バーナーの 15mm 下流においては 1962K であった．概ね Prucker らの研究[9]と同等の温度分布が得られた．バーナーの外側における温度の下降も観察されており，概ね温度測定ができていると考えられる．高温部と低温部の輝度の変化が大きく，フィルター波長帯の選定および露光時間および光学系の設計等が必要であると考えられるが，概ね当量比 1.6 の水素を多く含む反応性ガスに対して温度測定が実施できたと考えられる．

他の高温ガスに対する本計測手法の有効性を確認するため，メタン/空気混合気に対しても McKenna バーナーを使用して温度測定を実施した．その結果を図 10 に示す．メタン流量 2.10stdL/min.，空気流量 20.0L/min.の $\phi=1.0$ の時の結果である．この時の温度は，バーナー下流 10mm において SiC ファイバーにより測定した結果，1771K であった．同じバーナーを使用し，他の計測手法を用いた Rabenstein ら[10]の計測結果と概ね一致している．水素反応性ガス以外でも本測定法が適用できることが確認された．

4.まとめ

水素/空気予混合火炎によって生成した高温ガスに対して，近赤外波長帯における原子発光および水蒸気の放射による温度測定のための基礎データの取得を行い，その可能性について検討を行った．水素/空気予混合火炎中の高温ガスからの放射を分光器により測定を行った．1300K を超える高温ガスからは，1000nm 以下の近赤外域において，水蒸気に起因する幅広いスペクトルの放射が観察された．この放射強度はガスの温度が高くなるにつれて大きくなった．一方で，水素/空気予混合火炎程度の温度では原子スペクトルは非常に弱く H α ，OI および NI といった近赤外域に有る原子スペクトルは観察されなかった．水蒸気に関しては，HITRAN によって求められた理論スペクトルの

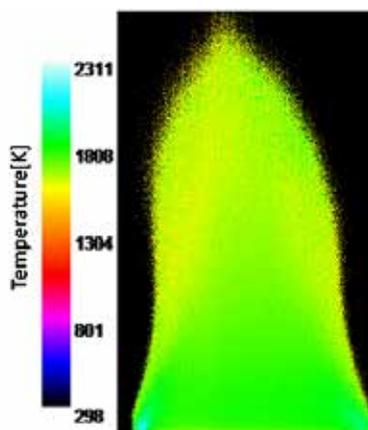


図 10 $\phi=1.0$ の McKenna バーナーによるメタン/空気混合気の燃焼時の温度分布

観察により、温度の変化によりスペクトルの放射強度が大きく変化することがわかった。近赤外域のスペクトルの変化を追跡することで、一般的な CMOS や CCD 素子を利用することで高温ガスの温度測定を非接触で行えることが示された。以上の測定結果に基づき、市販の近赤外フィルターを利用し、温度測定を実施するための基礎データの測定を行った。中心波長 850nm, 925nm および 975nm の三種類のフィルターを用いて試験したところ、850nm と 925nm のフィルターが有効であることがわかった。温度較正には熱電対および SiC ファイバーによる二色法を利用したが、SiC ファイバーによる二色法の温度測定精度がより高い。熱電対の場合、水素/空気火炎の場合よりメタン/空気火炎で温度が過小評価される傾向があった。モノクロ CMOS カメラを利用して、1300K 以上の高温ガスに対してフィルターおよび ND フィルターを用いて測定を行い、温度と強度比に関する較正式が得られた。これを用いて McKenna バーナー上の水素/空気予混合火炎を測定した結果、概ね妥当な温度分布を測定することができた。メタン/空気予混合火炎に対しても温度測定を実施した。結果、妥当な温度分布を計測することができた。特殊なセンサやガラスを使用することなく、近赤外に感度を持つ可視光用の機器と可視光用の光学機器を利用することで、水蒸気の放射によって温度測定が可能であることが示された。部分酸化、水蒸気改質およびコークス炉生成ガスによる水素生成過程や、高温を有し水蒸気を含む反応過程、エンジン内燃焼、固体酸化物燃料電池を含め幅広い分野に応用できると考えられる。

謝辞

本研究の一部は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2013 年度技術研究助成により遂行されました。ここに謝意を表します。

参考文献

1. Bessler, W.G., Schulz, C., Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging, *Applied Physics B*, Vol.78, No.5, pp.519-533, 2004.
2. Papae, M.J., Dunn-Rankin, D., Stipe, C.B., Lucas, D., N₂ CARS thermometry and O₂ LIF concentration measurements in a flame under electrically induced microbuoyancy, *Combustion and Flame*, Vol.133, pp.241-254, 2003.
3. Weissinger, A., Fleckl, T., Obernberger, I., In situ FT-IR spectroscopic investigations of species from biomass fuels in a laboratory-scale combustor the release of nitrogenous species, *Combustion and Flame*, Vol.137, pp.403-417, 2004.
4. Phuoc, T. X., Laser-induced spark for simultaneous ignition and fuel-to-air ratio measurements, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol.44, pp.520-534, 2006.
5. Tripathi, M.M., Krishnan, S.R., Srinivasan, K.K., Yueh, F-Y, Singh, J.P.,

- Chemiluminescence-based multivariate sensing of local equivalence ratios in premixed atmospheric methane–air flames, *Fuel*, Vol.93, pp.684-691, 2012.
6. Kuhn, P.B., Ma, B., Connelly, B.C., Smooke, M.D., Long, M.B., Soot and thin-filament pyrometry using a color digital camera, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.33, pp.743-750, 2011.
 7. Ma, B., Wang, G., Magnotti, G., Barlow, R.S., Long, M.B., Intensity-ratio and color-ratio thin-filament pyrometry: Uncertainties and accuracy, *Combustion and Flame*, Vol.161, pp.908-916, 2014.
 8. Schfer, R.W., Kulatilaka, W.D., Patterson, B.D., Settersten, T.B., Visible emission of hydrogen flames, *Combustion and Flame*, Vol.159, pp.1234-1241, 2009.
 9. Prucker, S., Meler, W., Stricker, W., A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentration of premixed H₂/air flames, *Review of Scientific Instruments*, Vol.65, pp.2908-2911, 1994.
 10. Rabenstein, F., Leipertz, A., Two-dimensional temperature determination in the exhaust region of a laminar flat-flame burner with linear Raman scattering, *Applied Optics*, Vol. 36, No. 27, pp.6989-6996, 1997.