

水素ガス濃度遠隔計測装置の開発

Development of remote sensing system for hydrogen gas concentration measurement

朝日一平, 二宮英樹, 杉本幸代, 島本有造 (四国総合研究所)
 Ippei Asahi, Hideki Ninomiya, Sachiyo Sugimoto, Yuzou Shimamoto
 (Shikoku Research Institute Inc.)

A system for measuring Raman scattering light was constructed from a refracting telescope using Fresnel lens and a Nd:YAG laser of wavelength 355 nm. Raman scattering signals from H₂ gas released into open air and atmospheric N₂ were simultaneously measured, and the concentration of H₂ gas was calculated based on the ratio of these signals. The result showed that H₂ gas concentration of 14 vol.% could be detected at a distance of 15 m. The sensitivity of the system was evaluated using a gas cell filled with H₂ gas mixture, in which H₂ gas concentration of 0.6 vol.% could be detected at a distance of 13 m.

1. はじめに

地球環境問題が大きな課題となる中、石油などの在来エネルギーの代替として水素エネルギーの普及が期待されている。水素ガスは着火エネルギーが小さい上に爆発濃度範囲が広く、危険性の高いエネルギー媒体でありながら、無色透明かつ無臭である。このため、水素ガスを製造・貯蔵・利用する施設では、建屋天井部などのガスが滞留し易い箇所には可燃性ガス検知器を設置して水素ガスの漏洩監視を行っているのが現状である。

現行のガス漏洩検知器は、吸引したガスをセンサ部分に直に接触させ、電気抵抗や電流値などの変化でガスの有無を検知しているが、風向きや設置位置などによってはガスがセンサ部に接触しない場合もあり、失報や誤報を引き起こす恐れがある。したがって、遠方から安全・確実に水素ガスの存在と濃度が計測でき、漏洩したガスの濃度が爆発範囲なのか否かを判断するための技術開発が強く求められているところである。

一般に、ガス濃度を遠隔から測定する手法として、ガスによる赤外線吸収量を測定する方法が広く利用されている。しかしながら、水素ガスは真空紫外線領域に吸収を示すものの、近紫外線から赤外線波長領域では顕著な吸収を持たない⁽¹⁾ため、大気中の水素ガス検知に対し吸光分析法を用いることはできない。一方、水素分子は強いラマン効果を示すことから、水素ガスのラマン散乱光を画像化して水素ガスの存在を視覚的に捉える技術開発も行われており⁽²⁾、遠隔からのガス濃度計測にもラマン散乱法に基づく技術が適用可能であると考えられる。

本研究では、フレネルレンズを用いた屈折型集光系とパルスレーザを用いた近距離用ライダーを製作し、水素ガスの濃度分布計測性能を評価した。

2. 水素ガス濃度の測定手法

ここでは、レーザ光を照射した時の大気中窒素ガスのラマン散乱光強度と漏洩水素ガスのラマン散乱光を同時に測定し、ラマン信号の強度比から水素濃度を算出した。すなわち、大気中にほぼ均一に一定濃度で存在する窒素ガスのラマン散乱光強度によって、レーザ光照射強度の変化、受光系感度、大気によるレーザ光およびラマン散乱光の減衰、そして集光系の効率やレーザ光と集光系の重なり具合を補正して水素ガスの濃度を求めるものである。

本研究では、光源としてNd:YAGレーザの第3高調波(λ=355nm)を用いた。水素の振動ラマンシフトは4160cm⁻¹、大気の主成分である窒素と酸素のラマンシフトはそれぞれ2331, 1556cm⁻¹であり⁽³⁾、レーザ波長に対応する水素、窒素、酸素のラマン散乱光波長は416.1, 386.7, 375.4nmとなり、狭帯域の干渉フィルタを用いれば水素ガスや大気中の窒素や酸素からのラマン散乱光を選択的に検出できる。

窒素ガスのラマン信号強度 $S(N_2)$ と水素ガスのラマン信号強度 $S(H_2)$ は、それぞれ次式で与えられる。

$$S(N_2) = \gamma_n \cdot [P_0 \cdot k_n \cdot G \cdot (S/L^2) \cdot N_n \cdot \sigma_n \cdot \Delta L \cdot \exp\{-(\alpha_L + \alpha_{Rn})L\}] \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$S(H_2) = \gamma_h \cdot [P_0 \cdot k_h \cdot G \cdot (S/L^2) \cdot N_h \cdot \sigma_h \cdot \Delta L \cdot \exp\{-(\alpha_L + \alpha_{Rh})L\}] \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 γ は光/電気変換率、 P_0 はレーザー強度、 k は受光系の光学的効率（透過率や反射率）、 G は集光系の効率およびレーザー光と集光系の光学的重なり関数、 S は受光面積、 L は離隔距離、 N は分子密度、 σ はラマン散乱断面積、 ΔL は距離分解能、 α_L はレーザー波長消散係数、 α_R はラマン散乱波長消散係数である。

窒素ガスと水素ガスのラマン散乱光波長は約 400nmで、その差は 30nmである。大気中においては、この波長帯域で特異な吸収を示す物質が無いので、散乱波長消散係数は同じと見積もることができ、したがって $\alpha_{Rn} = \alpha_{Rh}$ において差し支えない。これらの信号強度の比を求めると、 $S(H_2)/S(N_2) = C$ として、

$$C = \frac{\gamma_h \cdot k_h \cdot N_h \cdot \sigma_h}{\gamma_n \cdot k_n \cdot N_n \cdot \sigma_n} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 σ_h と σ_n の比はラマン散乱光スペクトルと干渉フィルタの透過率から求められる。また、 γ_n と k_n 及び γ_h と k_h は構成部品の仕様から決定される。大気中の窒素ガス濃度 (N_n) は一定であり、したがって、ラマン散乱光信号強度比 $\{S(H_2)/S(N_2)\}$ から水素ガス濃度 (N_h) が求められる。

上述の水素ガスと窒素ガスのラマン散乱断面積の比 (σ_h/σ_n) を求めるために、それぞれのガスを容器に充填し、355nmのレーザー光を照射してラマン散乱光のスペクトルを測定した。測定に用いた分光器 (Acton Research社製SpectraPro-500i) は、焦点距離 50cm、格子定数 1800L/mmであり、波長分解能は 0.03nmである。測定結果をFig.1に示す。

Fig.1(a)に示す窒素ガスのラマン散乱光スペクトルは1つのピークを持つのに対し、Fig.1(b)に示す水素ガスのラマン散乱光スペクトルには回転遷移に起因するピークが現れる。これらのピークは水素濃度 1~100%において同様の形状を示した。水素ガスと窒素ガスそれぞれの最大ピーク値の比は 3:1 であり、文献値⁽³⁾と一致する。一方、波長に対して積分したスペクトル分布の全体強度についてみると、水素ガスと窒素ガスの比は 3.7:1 である。本装置はフィルタ透過帯域内のラマン散乱光を全て受光することから、水素濃度の計算には $\sigma_h/\sigma_n = 3.7$ を用いた。

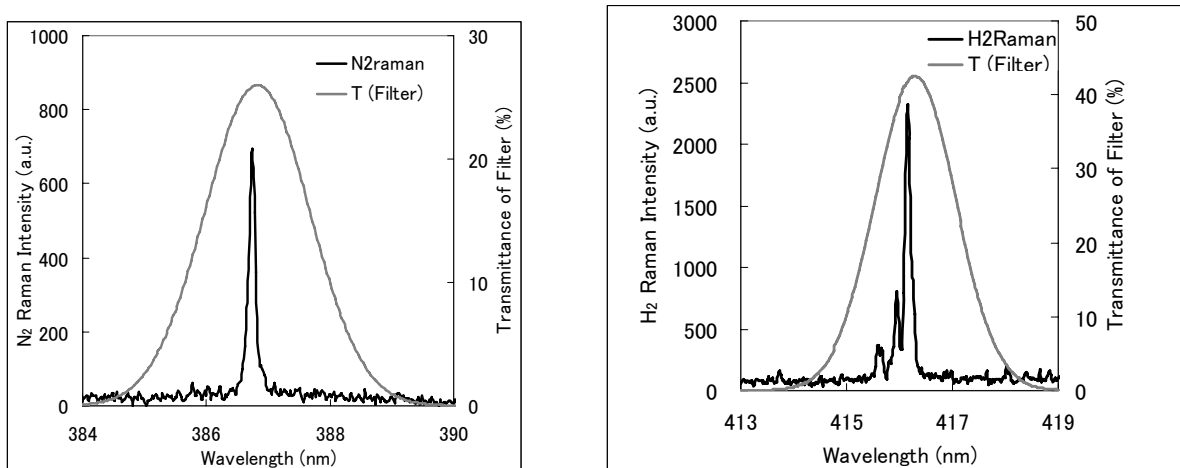


Fig.1. Raman scattering spectrum and filter transmission: (a) Raman scattering from N₂ gas (filter center wavelength 386.6 nm, FWHM 2.0 nm), (b) Raman scattering from H₂ gas (filter center wavelength 416.3 nm, FWHM 1.8 nm)

3. 水素ガス濃度遠隔計測装置

ラマン散乱に基づく水素ガス濃度測定法の技術検証を行うための実験装置の構成を Fig.2 に示す。光源には LD 励起 Nd: YAG レーザ (Quantel 社製 Centurion- 100Hz : 波長 355nm, パルス幅 4ns, 繰り返し 100 Hz) を用い、照射レーザービーム径はビームエキスパンダによって 12mmφとした。ビーム広がり角は 1mrad である。照射エネルギーはビームエキスパンダ前方に配置した偏光素子を用いて調整可能とした。

ラマン散乱光の集光系は屈折型とし、対物レンズに口径 200mmφ、焦点距離 230mmの樹脂 (三菱レイヨン社製アクリライト 000) 製フレネルレンズを使用した。焦点距離 20mm、有効開口径 18mmの凹レンズで平行光とした光はポルカドットビームスプリッターで2分配され、水素あるいは窒素ラマン光選択用フィルタを通過して光電子増倍管で電気信号に変換される。窒素ラマン光観測用フィルタは、赤外線カットフィルタと 355nmラマンエッジフィルタ (355nmにおける透過率<10⁻³, 370nmより長波長における透過率約 95%) および中心波長 386.8nm、半値全幅 2nmの干渉フィルタで構成される。水素ラマン光観測用フィルタは、赤外線カットフィルタと 355nmラマンエッジフィルタおよび中心波長 416.3nm、半値全幅 1.8nmの干渉フィルタで構成される。光電子増倍管は小型のメタルパッケージ光電子増倍管 (浜

松ホトニクス社製R7400U-03)を使用した。光電子増倍管の前方に配置したピンホールの口径で受光視野角を調整する。ピンホール径 1.0mmでの受光視野角は約 16mradである。集光系の光軸確認のためにフレネルレンズ中心から赤色レーザー光を照射した。

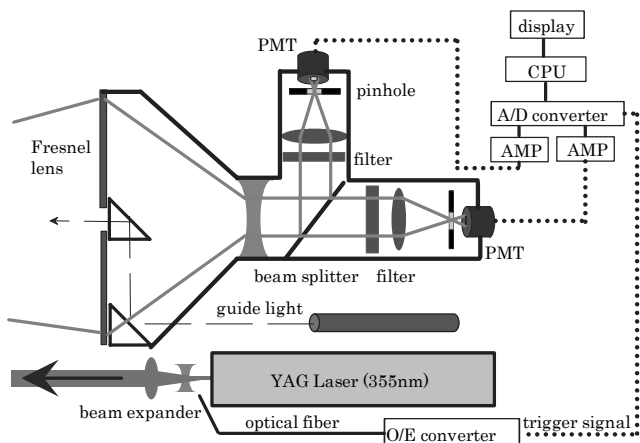


Fig.2. Schematic diagram of the experimental apparatus.



Fig.3. Remote sensing system for hydrogen gas concentration measurement.

窒素ガスと水素ガスのラマン散乱光信号は、それぞれ、ゲイン可変増幅器で増幅して受光感度の補正をした後、レーザー光照射に同期して A/D コンバータ (National Semiconductor 社製 ADC08D1000) でデジタル信号に変換される。サンプリングレートは 1GS/s, 電圧分解能は 8bit である。取得データは平均化処理を行い, (3)式を用いて水素ガス濃度が算出される。平均化処理回数を 64 回とした場合の測定更新時間は 1 秒である。ディスプレイには、窒素と水素のラマン散乱信号波形、水素ガス濃度分布波形を選択表示でき、同時に水素ガスの最大濃度観測距離と最大濃度値を表示される。また、カーソルを移動することで距離を変更して任意地点における濃度を表示することができる。濃度算出に係わる係数変更はディスプレイ上で設定でき、装置の仕様変更に対応可能である。水素ガス濃度遠隔計測装置の受光系の効率と感度を Table 1 に示す。

Table 1 Efficiency and sensitivity of the optical receiver.

Element		Optical element						Total efficiency	Electric element		
		Fresnel lens	Concave lens	Beam splitter		Filter	Condenser lens		PMT radial sensitivity	AMP	Out put (50 Ω)
Action		Transmission	Transmission	Transmission	Reflection	Transmission	Transmission	(A/W)	Gain	(V/W)	
N ₂ gas	387nm	0.90	0.92	0.50	—	0.25	0.92	0.10	4.20E+04	2.50	199.96
H ₂ gas	416nm	0.90	0.92	—	0.50	0.40	0.92	0.15	4.34E+04	2.50	330.60

4. 水素ガス濃度測定試験

4.1. セル中の水素濃度測定試験

本装置の水素濃度測定性能を調べるため、ガスセルに水素ガスを充填し水素濃度に対するラマン散乱光強度を測定した。測定方法を Fig.4 に、水素ガスと窒素ガスからのラマン散乱光強度の水素ガス濃度依存性を Fig.5 に、それぞれ示す。

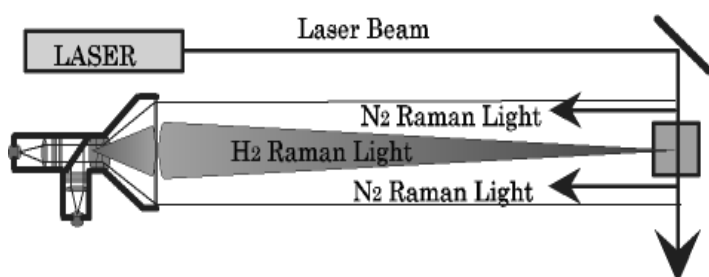


Fig.4. Method of concentration measurement.

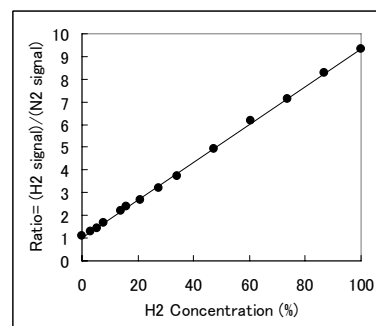


Fig.5. Dependence of Raman scattering signal ratio (H₂ signal/N₂ signal) on H₂ gas concentration.

Fig.4 のとおり、レーザ光をミラーで反射してガスセル内を通過させ、大気中の窒素ガスのラマン散乱光強度と水素ガスのラマン散乱光強度を同時測定した。測定装置とガスセルの離隔距離は 13m である。

また、Fig.5 において信号強度比の相関係数は $R^2=0.9994$ であった。本実験における水素濃度測定下限は 0.6% であり、この時の誤差は 10% であった。

4.2. 大気放出水素ガスの濃度測定

次に大気中に放出した水素ガスの濃度測定実験を行う。測定方法を Fig.6 に示す。背圧 0.2MPa の水素ガスを直径 5.5mm のノズル（日酸 TANAKA : 3011 火口 No.3）から放出した。レーザ光は受光系光軸から 20cm の距離から出射し、レーザ光軸と集光系光軸の交差位置は 8m である。

流量 30L/min で水素ガスを放出した時のラマン散乱光強度の測定結果を Fig.7 に示す。測定は無風状態でを行い、平均化処理回数は 64 回である。実験装置構成部品の分光透過率と反射率および受光器の分光感度特性を考慮し、大気中窒素濃度を 80%、 $\sigma_H/\sigma_N=3.7$ として算出した水素ラマン散乱光強度のピークにおける水素ガス濃度値は 9% であり、レーザ光照射点の水素濃度を接触式可燃ガスセンサーで測定した値と一致した。

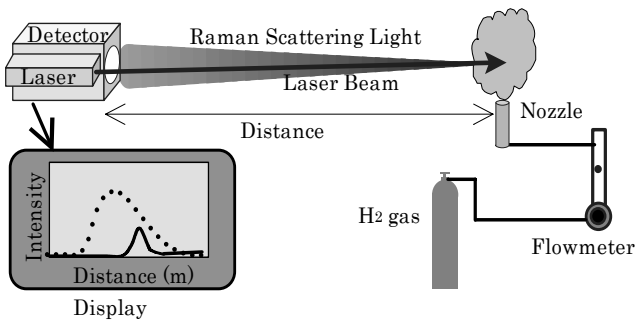


Fig.6. Measurement method of concentration of H₂ gas released into open air

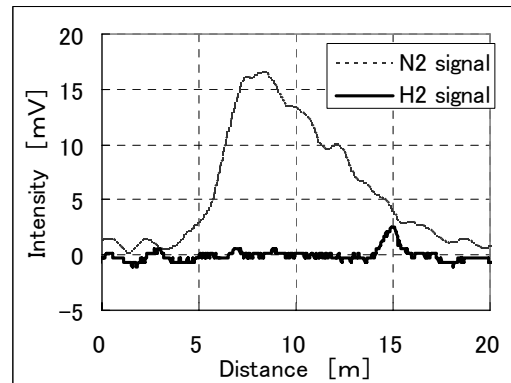


Fig.7. Raman scattering light intensity when H₂ gas was released into open air at 30 L/min at distance of 15 m.

5. 結論

口径 200mm φ、焦点距離 230mm のフレネルレンズを対物レンズに用いた屈折型ライダーを製作し、大気中窒素ガスと漏洩水素ガスのラマン散乱光信号強度比から水素ガス濃度を計測する技術の検証実験を行った。

既知濃度の水素ガスをガスセルに充填し、水素ガス濃度に対するラマン散乱光信号強度を測定した結果、13m の遠隔から 0.6vol% の水素ガスを 10% の精度で捉えられることを検証した。また大気中に放出した水素ガスの濃度分布が求められることが実験的に検証できた。本手法は遠隔からの水素ガス漏洩探査や濃度計測に極めて有効であると言える。

なお、本研究は経済産業省「平成 19 年度地域新規産業創造技術開発費補助事業」の一環として実施された。

文 献

- (1) G Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules", 2nd Ed., Krieger, Malabar, Florida (1989)
- (2) H. Ninomiya, S. Yaeshima, K. Ichikawa, T. Fukuchi: "Raman lidar system for hydrogen gas detection", Optical Engineering 46(9), 094301 (September 2007).
- (3) R. M. Measures: "Laser Remote Sensing", John Wiley and Sons, New York, p.108 (1984).
- (4) N. Sugimoto, I. Matsui, and Y. Sasano: "Design of Lidar Transmitter-Receiver Optics for Lower Atmospheric Observations: Geometrical Form Factor in Lidar Equation", Japanese Journal of Optics, Vol.19, No.10, PP.687-693(1990).