

# 赤外分光法を用いた高温ガスの“その場” 分析とその応用

前田正史\*・高橋 昇\*<sup>2</sup>・桑野芳一\*<sup>3</sup>・雀部 実\*<sup>4</sup>  
柴田耕一朗\*<sup>5</sup>・出口幹郎\*<sup>5</sup>・稲葉晋一\*<sup>6</sup>

## “*In-situ*” Analysis of High Temperature Gases by Infrared Spectroscopy and Its Application

Masafumi MAEDA, Noboru TAKAHASHI, Yoshikazu KUWANO, Minoru SASABE,  
Kouchirou SHIBATA, Mikio DEGUCHI and Shinichi INABA

### Synopsis :

A technique for the “*in-situ*” analysis of the high temperature gases containing CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SiO at 800-1600°C was developed. The gas in the furnace was monitored by a newly developed infrared optical sensor with Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). The sensor was of a water cooled probe with various infrared light guide.

The experimental results could be summarized as follows ;

(1) Partial pressure of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O could be measured at 800-1600°C by the infrared optical sensor. The maximum sensitivity of this technique was as high as 0.0001atm (100ppm) of CO gas with optical depth of 200mm at 1550°C.

(2) Infrared absorption spectrum of unstable SiO gas was measured by the infrared optical sensor demonstrating the possibility of measuring the partial pressure of SiO.

(3) It was demonstrated that those gas species evolved during the reduction of cold-bonded pellet by CO or H<sub>2</sub> gas was quantitatively analyzed.

(4) “*In-situ*” analysis technique was applied to the pilot plant scale combustion test furnace. Change of gas composition with pulverized coal injection could be accurately monitored in the combustion furnace.

Key words : gas analysis ; infrared spectrum ; infrared light guide ; carbon monoxide ; carbon dioxide ; water vapor ; silicon monoxide ; reduction ; cold-bonded pellet ; combustion furnace ; pulverized coal injection.

## 1. 緒 言

高温反応により発生するガスの“その場” (*in-situ*) 分析は、今まで困難であつた。高炉・転炉では、炉内ガスを採取し、ガスクロマトグラフによつて分析を行う<sup>1)</sup>か、または、低温の廃ガスを、例えば、熱伝導式ガス分析計<sup>2)</sup>、赤外吸収式ガス分析計<sup>3)</sup>によつて分析している。しかし、これらのガス採取を用いた手法は、炉内の状況を間接的に把握しているに過ぎない。例えば 100°C 以下では結露する可能性がある水蒸気の測定は非常に困難

である。同様に、溶鉄中への Si 移行過程に関与するとされている SiO ガス<sup>4)</sup>は、高温強還元性雰囲気下でのみ存在する<sup>5)</sup>ために、ガス採取によつて分析を行うことはできない。そのため、SiO のような不安定ガス種の測定は、従来、低温マトリックス単離法<sup>6)</sup>によつて行われてきた。以上のように、ガス採取による分析、および低温マトリックス単離法いずれの場合も、ガスが発生した状態を保持しながら測定することはできない。

桑野らは、石英ファイバースコープにより高炉内の現象を直接観察し<sup>7)</sup>、同時に炉内物質の温度測定を行つ

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 4 月 6 日受付 (Received Apr. 6, 1988)

\* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

\*<sup>2</sup> 千葉工業大学大学院 (現 : (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Kobe Steel, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

\*<sup>4</sup> 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology)

\*<sup>5</sup> (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

\*<sup>6</sup> (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

た<sup>8)</sup>。

また可視分光法によつて高温の炉内に存在するアルカリ金属ガス (Na, K) の吸収スペクトルを測定し、定量化が可能であることを示した<sup>9)10)</sup>。これらの研究は、いずれもリアルタイム測定、“その場”観察である。また分光領域を赤外に拡張することにより、ガス分子に関する多くの情報を得る可能性、つまりガス種の同定・定量化の可能性を見出した<sup>11)</sup>。

赤外光 ( $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 波長では  $2.5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ ) のエネルギーは、分子振動のエネルギー準位間の遷移に相当するため、赤外吸収スペクトルを測定することによつて分子種の同定を行うことが可能である。特に、ガス分子の赤外吸収スペクトルでは、振動エネルギー遷移とともに回転エネルギー準位間の遷移が加えられるために、実際には振動回転スペクトルが観測される<sup>12)</sup>。

本研究では、赤外光伝送媒体と水冷プローブを組み合わせたセンサーを開発し、これを用いて、 $800\sim 1600^\circ\text{C}$  の  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$  の赤外吸収スペクトルを測定し、ガス種の“その場”での定量化を行うことを目的とした。分析実施例として、コールドボンドペレットの  $\text{CO}$ , または  $\text{H}_2$  による還元反応について新測定法の適用を試みた。 $\text{SiO}$  ガスに関しても、その赤外吸収スペクトルの測定を試み、定量化に関する考察を加える。最後に、コークス燃焼炉に“その場”測定装置を使用することにより、微粉炭吹込みという条件下で本法の適用性を検討する。

## 2. プローブ、および赤外分光器

高温ガスの“その場”測定装置は、電気炉、水冷プローブと赤外光伝送媒体からなるセンサー部、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) から構成される。Fig. 1 は、本装置の概要を示したものである。水冷プローブ先端部の ZnSe レンズにより、高温の電気炉内の赤外光を、赤外光伝送媒体の端面に集光する。赤外光を適当な赤外光伝送媒体によつて赤外分光器に導入し、赤外吸収スベ

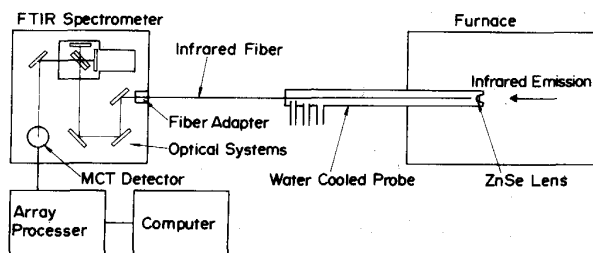


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus of “in-situ” analysis technique by infrared spectroscopy.

クトルの測定を行う。

本実験では、2種類の水冷プローブを使用した。一方は Fig. 2 に示すように銅製の3重管構造のものである。冷却水 (流量約  $10\text{ l/min}$ ) は中間層を通り、プローブ先端部および表層を冷却し排出される。中心部には、先端に ZnSe レンズを取り付けた赤外光伝送媒体を収納した。ZnSe レンズ表面への蒸着物の付着を防ぐために、レンズ周辺から少量の Ar ガスを流すようにした。他方は、実炉などで使用するために、先端部に BN (窒化ほう素) 製、または SiC を蒸着したグラファイト製のガスセルを取り付けたもので、Fig. 3 にその構造を示す。このガスセルは、セル長を一定とするためと、赤外光の放射を利用した光源としての働きを担っている。この場合、セル内に測定対象のガスを吸引して分析を行うため、プローブは、測定ガスの排出路を設けた、4重管構造となつている。

本実験では、赤外光伝送媒体として、次の3種類を用いた。

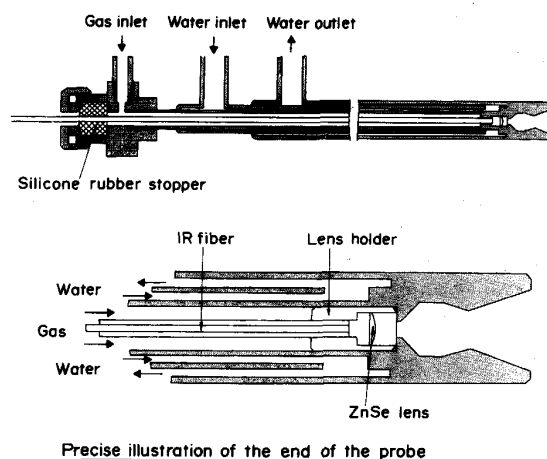


Fig. 2. Schematics of infrared optical sensor with water cooled probe and infrared light guide (KRS-5 fiber).

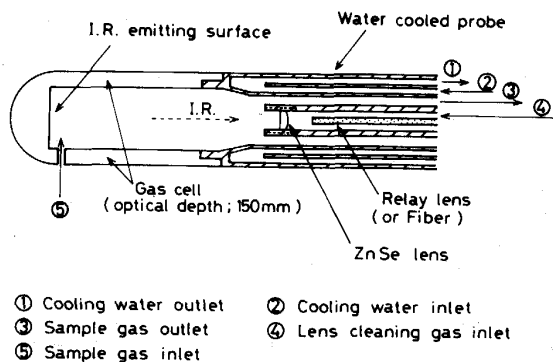


Fig. 3. Water cooled probe with gas cell.

- (1) ZnSe レンズ (有効径 9 mm, 焦点距離 50 mm)  
7 枚を直列に配置した全長 4 290 mm のリレーレンズ型  
赤外スコープ
- (2) 外径 1 mm, 全長 4 200 mm の KRS-5 (TlI-TlBr)  
赤外ファイバーと集光用 ZnSe レンズ (有効径 8 mm,  
焦点距離 50 mm, 反射防止被膜付)
- (3) 外径 1 mm, 全長 1 700 mm の KRS-5 赤外ファイ  
バーと集光用 ZnSe レンズ (有効径 4 mm, 焦点距離 8  
mm, 反射防止被膜付)

### 3. 実験結果, および考察

#### 3.1 赤外光伝送媒体の特性

赤外スコープと全長 4 200 mm の KRS-5 ファイバー  
の透過特性を調べるために, Fig. 3 に示したプローブ  
にそれぞれの赤外光伝送媒体を装着し, 800°C, Ar 雰  
囲気の炉内に挿入, 赤外光伝送媒体を透過した後の赤外  
光の強度を測定した. その結果を Fig. 4 に示す. 図中  
実線は赤外光伝送媒体として赤外スコープを, 点線は  
KRS-5 ファイバーを使用した場合に得られた結果であ  
る. また一点鎖線は, 室温で分光器自身から放射された  
迷光 (Background) である.

透過波数域は, それぞれ, 赤外スコープ: 3 600~670  
 $\text{cm}^{-1}$ , KRS-5 ファイバー: 2 800~670  $\text{cm}^{-1}$  と赤外ス  
コープの方が広範囲な赤外光を伝送可能である. 透過光  
の強度も赤外スコープの方が強く, 赤外域において透過  
損失が少ないことがわかった.

迷光に比較して, 透過光の真の強度はいずれの場合も  
弱い, 吸光度スペクトルは,

$$A = -\log (S/R) \dots\dots\dots (1)$$

A: 吸光度スペクトル, S: 試料信号, R: 参照信号  
という比較演算によつて求めているので, 迷光の成分を  
打ち消すことができるため, 測定に支障はない.

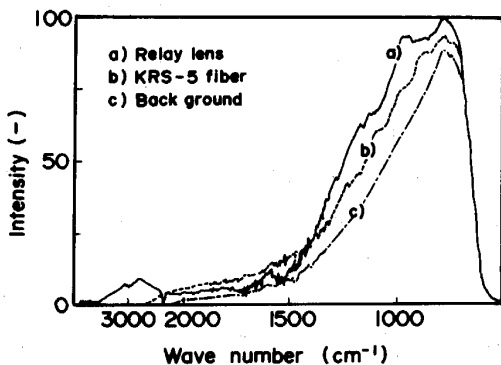


Fig. 4. Transmission intensity of infrared light guide, KRS-5 optical fiber and relay lens type infrared scope.

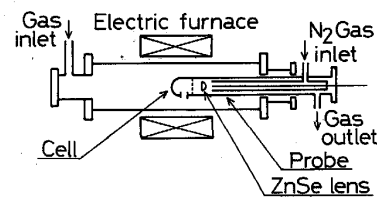


Fig. 5. Experimental apparatus for measuring absorption spectrum of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

#### 3.2 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の検量線の作成

既知分圧の CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O について赤外吸収スペク  
トルを測定し, 検量線を作成した. Fig. 5 は, 検量線  
作成に使用した実験装置の概要である. 電気炉は, 横型  
のシリコニット炉 (最高使用温度 1 600°C) を用いた.  
実験条件は, CO, CO<sub>2</sub> 分圧 0~1.0 atm, H<sub>2</sub>O 分圧 0~  
0.2 atm, 温度 1 200~1 500°C, 光学深度 150 mm, ガス  
流量 500 ml/min である. 実験では, CO と CO<sub>2</sub>, CO  
と H<sub>2</sub>O をそれぞれ適当な割合で混合し, 検量線を作成  
した. CO, CO<sub>2</sub> は等量混合した後, Ar とバランスし  
適当な分圧を得た. H<sub>2</sub>O は, 約 90°C の恒温水槽内で吸  
湿させた Ar ガスを, さらに CO および Ar で希釈して,  
所定の分圧を得た. また, 塩化カルシウムとシリカゲル  
を用いて重量法により H<sub>2</sub>O 分圧の検定を行った.

各成分を調整したガスを高温の反応管内に導入, その  
赤外吸収スペクトルを測定した. なお, 参照信号として  
は, Ar のみの場合のスペクトルを用い, 吸光度スペク  
トルは前述した(1)式によつて計算した.

吸光度スペクトルの各ガスによる吸収バンドの数値化  
の方法としては, ピーク高さ法と面積吸光度法を用いた.  
ピーク高さ法は, 吸収バンドのある特定波数のピーク高  
さに注目し, ベースラインからのピーク高さ (Peak  
height) を計算するものである. 面積吸光度法は, ある  
範囲の吸収部分の面積を計算し, 面積吸光度 (Integrated  
absorbance) とするものである. 両者のガス濃度に対す  
る関係は, 基本的には同じである.

CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O は, 近接した波数に吸収があるため  
に, これらが混在すると, それぞれの吸収バンドの一部  
が重畳し, 面積吸光度法を用いると定量性に問題がで  
くる. この場合には, ピーク高さ法を用いて吸収バンド  
の重なりの影響のない部分のピーク高さを計算した.  
Table 1 は, 本実験で使用した各ガスに対する吸収ピー  
クの計算位置である. これらの値は, スペクトルの実測  
から, それぞれの吸収バンドが重複しない位置を選択し  
た. これによつて吸収バンドの一部重畳という誤差を最  
小限にとどめることができた.

Table 1. Wave number used for quantitative analysis of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SiO.

Gas	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
CO	2 135
CO <sub>2</sub>	2 377
H <sub>2</sub> O	1 559
SiO	1 190

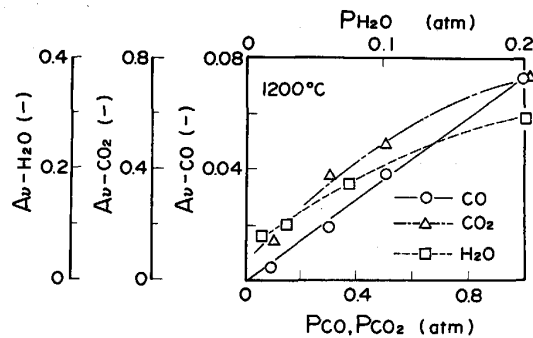


Fig. 6. Calibration curves for CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 1200°C.

ガス分子の場合、振動運動とともに回転運動を行っているために、振動回転スペクトルが測定される。吸光度スペクトルに回転スペクトルが現れると、ベースラインの判定が困難であり、誤差の原因となる。したがって、回転スペクトルが平均化され、分離できない分解能(CO, CO<sub>2</sub>では、2~8 cm<sup>-1</sup>)で測定を行った。

以上のような計算によつて求められた検量線を、Fig. 6に示す。COは全濃度域で、CO<sub>2</sub>は分圧0.5 atm以下で、H<sub>2</sub>Oでは分圧0.1 atm以下で直線関係が成立し、(2)式に示す Lambert-Beer の法則を満足していることがわかった。

$$C = K \cdot A_v \dots\dots\dots (2)$$

C: 吸収物質の濃度または分圧, K: 定数,

A<sub>v</sub>: 特定波数における吸光度

なお、Fig. 6で、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの検量線の傾きが、高濃度域で減少傾向にあるのは、放射板から放射された赤外光の大部分が吸収され、飽和に至つたためであると考えられる。また、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの検量線が原点を通らない理由は、赤外スコープまたは FTIR 内にわずかに残存する空気中の CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O による吸収が、吸光度の計算の際に打ち消されずに残ることがあげられる。

検量線の温度に対する変化を、COを例にとり、調査した。その結果、同一濃度の場合、1200~1500°Cの温度範囲内では、吸光度が大きく変化することはない、この温度範囲内であれば、検量線に与える温度の影響は少ないことがわかった。

COガスを例にとり、濃度に対する検出感度を調べた。

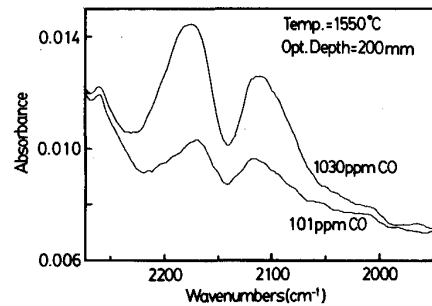


Fig. 7. Absorbance of 100 ppm CO in "in-situ" analysis technique.

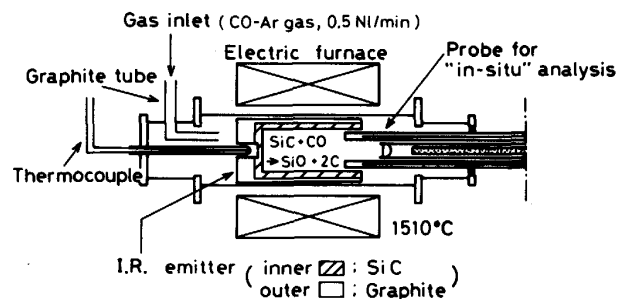


Fig. 8. Experimental apparatus for measuring SiO.

既知濃度の標準ガスを用いて測定を行った。

Fig. 7には、温度1550°C、光学深度200 mmの条件で測定した分圧  $1.01 \times 10^{-4}$  atm (101 ppm) と  $1.03 \times 10^{-3}$  atm (1030 ppm) のCOの吸収スペクトルを示す。101 ppmのスペクトルが明確に検知された。1550°Cという高温であるので、ガス密度が、常温に比較してかなり希薄になっていることを考慮すれば、本装置の検出感度は、かなり高いということがわかった。

### 3.3 SiO ガスの測定

SiOガスの分析に用いた実験装置の概要をFig. 8に示す。この実験に用いた放射板の形状は、Fig. 8中に示したようなものである。外壁部はグラファイト(灰分含有量0.1%以下)、内壁部(赤外光放射面)はSiC(不純物0.1%以下)からできており、SiC層の厚みは約3 mmである。この放射板は光源として用いると同時に、高温においてCOガスを流入することにより(3)式の反応に従つてSiOガスを発生させる目的で用いた。



炉内導入ガスとしてはAr-CO混合ガスを用いた。実験条件は炉内温度1510°C、ガス流量500 ml/min一定でCO混合比率を変化させた。

SiC赤外光放射板を炉内温度1510°C、Ar-40% CO混合ガス雰囲気下で加熱した際に得られた赤外吸収スペ

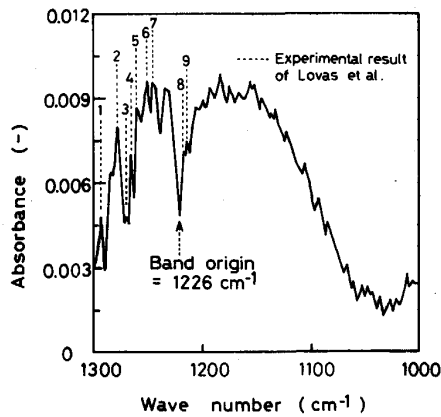


Fig. 9. Infrared absorption spectrum of SiO at 1510°C under  $p_{CO}$  of 0.4 atm.

クトルを Fig. 9 に示す。なお、参照信号としては、同一温度で測定した Ar のみの信号を用いた。1320~1050  $cm^{-1}$  の領域に、1226  $cm^{-1}$  を中心とするガスと考えられる吸収バンドが現れている。これを、図中に点線で示す LOVAS ら<sup>13)</sup> の測定結果 (SiO ガスの振動回転スペクトルが生じる波数) と比較すると、同一の波数に吸収線を有することが判明した。また、ここで得られた吸収バンドの中心波数 1226  $cm^{-1}$  は、ANDERSON ら<sup>14)</sup> や田隅ら<sup>15)</sup> が低温マトリックス単離法を用いて観測した SiO の伸縮振動による吸収波数 1226  $cm^{-1}$  に一致している。

以上のことから 1226  $cm^{-1}$  を中心波数とする 1320~1050  $cm^{-1}$  の吸収バンドは高温状態にあるガス相の SiO の振動、回転準位の遷移により生じたものであると結論できる。

実験終了後の SiC 放射板の重量測定と放射面の表面分析の結果から、実験前後で約 1.8% の重量減少が生じ、放射面表面にカーボン層が成長していることが認められた。この事実も (3) 式の反応にしたがって SiO ガスが発生していたことを裏付けている。

なお、1050~630  $cm^{-1}$  にブロードな吸収バンドが現れていたが、これは、吸収バンド中 804  $cm^{-1}$  に吸収のピーク<sup>16)</sup> を有し、また、レンズ先端から採取された黄白色の蒸着物が同様の吸収バンドを有することから SiO ガスが赤外スコープの前面で析出、蒸着してできた SiO の多量体 (Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> など) に起因するものと考えられる。

Fig. 10 は、SiO ガスの吸収バンドに及ぼす、CO 濃度の影響を示したものである。この図から 1320~1050  $cm^{-1}$  に生じた SiO ガスの吸収バンドにおける吸光度は CO 濃度の増加にともなって増大するのがわかる。

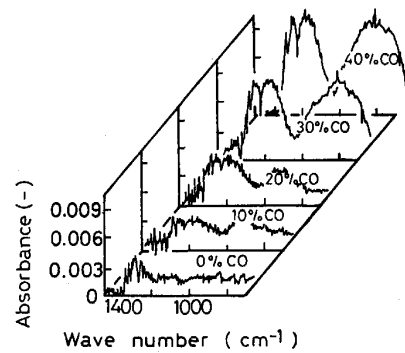


Fig. 10. Effect of partial pressure of CO on SiO absorption spectrum at 1510°C.

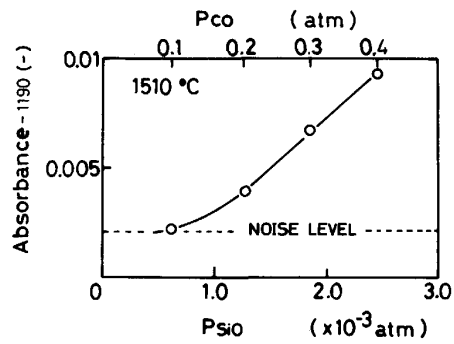


Fig. 11. Absorbance by SiO as a function of  $p_{CO}$  at 1510°C.

ここで得られた結果から、SiO ガスの検量線を作成するにあたり、以下のような検討を試みた。

Si-O-C 系での熱力学的考察によれば本測定条件の温度、CO 分圧では凝縮相としては SiC が安定であるので、ここでは (3) 式に示す反応のみが生じ、またその反応が平衡にあると仮定して (4) 式に示した JANAF の熱力学データ<sup>17)</sup> と測定時の温度、CO 分圧から系内の SiO ガス分圧を算出した。なお計算に当たっては SiC、C の活量は 1 とした。

$$\log (p_{SiO}/p_{CO}) = -4296/T + 0.197 \dots\dots\dots (4)$$

結果を、Fig. 11 に示す。図中縦軸は SiO ガスの吸収バンド中の 1190  $cm^{-1}$  における吸光度 ( $A_{\nu}$ , ピーク高さ) を、横軸は SiO ガスの分圧を示す。図から両者の間には、良い相関があることがわかる。また SiO 分圧が  $6.0 \times 10^{-4}$  atm 以下では SiO ガスによる吸収バンドは微量になり、分光器自身が有するノイズレベル (Absorbance=0.002 以下) との区別がつかなくなった。

以上のように、従来の熱重量法などを用い、間接的にしか測定できなかった SiO ガスを直接かつ反応の生じている“その場”で同定、定量可能となり、本装置が不

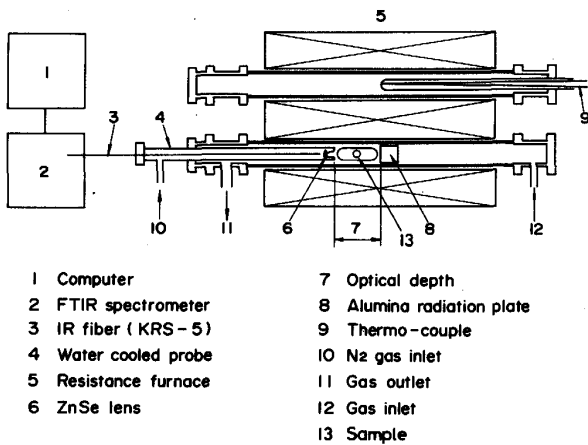


Fig. 12. Experimental apparatus for monitoring the reduction of cold-bonded pellet.

Table 2. Chemical composition of cold-bonded pellet. (wt%)

T. Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	C. W.
52.76	5.81	8.10	1.73	0.24	0.057	7.96

安定ガス種の分析に有効であることがわかった。

### 3.4 “その場”分析の実施例

#### 3.4.1 酸化鉄の還元反応への応用

“その場”分析の反応解析への応用として、酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のコールドボンドペレットを CO, または H<sub>2</sub> ガスによつて還元した場合に発生する CO<sub>2</sub>, または H<sub>2</sub>O を連続的に分析した。

装置を, Fig. 12 に示す。赤外センサーは, Fig. 2 の水冷プローブに全長 1700 mm の KRS-5 ファイバーを装着したものである。試料は, 直径約 10 mm のものを約 2.8~6.0 g (1~2 個) 用いた。ペレットの化学組成は, Table 2 に示す。この試料を温度 1000°C, 光学深度 100 mm, CO ガス流量 25~100 ml/min で還元を行った。方法は, Ar 中で試料を加熱し, 参照信号の測定を行い, その後 CO, または H<sub>2</sub> ガスに切り換え試料信号の測定を開始した。

試料を CO ガスによつて還元した際に測定された, 赤外吸収スペクトルには, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が CO で還元され発生した CO<sub>2</sub> が 2350 cm<sup>-1</sup> 付近を中心として現れていた。また 2140 cm<sup>-1</sup> 付近には未反応の CO の吸収が見られた。この場合, 二つのガスの吸収が非常に近接しているために, 吸光度の計算方法としてはピーク高さ法を用いた。

Fig. 13 は各ピーク高さより求めた CO, CO<sub>2</sub> 分圧の経時変化である。反応管内が Ar から CO に完全に置換

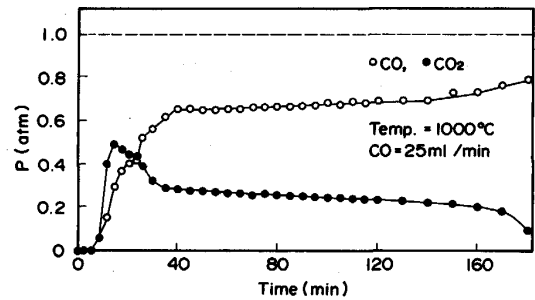


Fig. 13. Partial pressures of CO and CO<sub>2</sub> for the reduction of cold-bonded pellet by CO as a function of time.

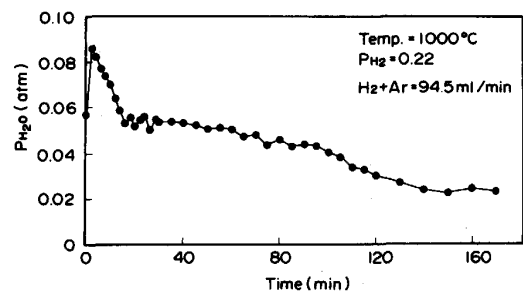


Fig. 14. Partial pressure of H<sub>2</sub>O versus time for the reduction of cold-bonded pellet by H<sub>2</sub>.

するために時間がかかり, 還元初期には CO<sub>2</sub> の発生が遅れている。CO<sub>2</sub> は反応初期に多く発生し, その後, 時間の経過とともに減少し, 40~120 minの間では, CO, CO<sub>2</sub> 分圧がほぼ一定となった。反応前後の試料重量の変化により, 試料より失われた酸素量 (モル数) が計算できるが, これを反応により発生した CO<sub>2</sub> のモル数の測定値と比較すると, 非常に良く一致しており, 本分析方法の精度は十分高いと考えられる。

Fig. 14 は, CO 還元と同じ条件で, コールドボンドペレットを H<sub>2</sub> により還元した場合に生成する H<sub>2</sub>O の分圧の時間変化を示したものである。H<sub>2</sub> 還元で発生した H<sub>2</sub>O 分圧変化は, CO 還元の場合の CO<sub>2</sub> 分圧変化とほとんど同じ傾向を示した。

このように, 酸化鉄の還元反応を, “その場”測定法によつて分析可能であることがわかった。

#### 3.4.2 コークス燃焼炉への応用

Fig. 15 は, コークス充填型燃焼炉に, “その場”測定装置を適用した場合の装置の概略を示したものである。燃焼炉は内径 900 mm, 高さ 1450 mm の円筒縦型炉であり, 内径 35 mm の羽口 1 本を有している。燃焼炉内部には 10~20 mm に整粒したコークスを充填し, プロパンの燃焼排ガスに酸素を添加した熱風 (送風温度:

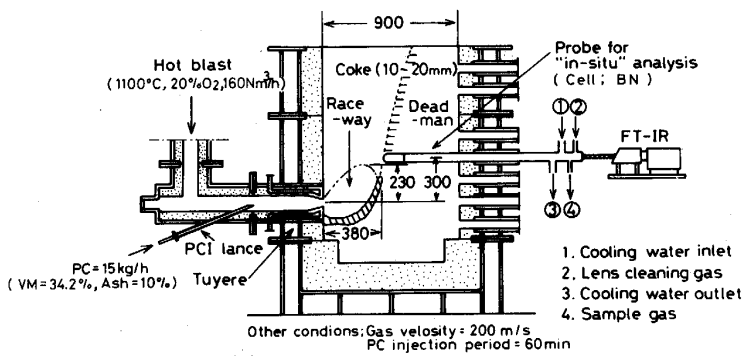


Fig. 15. The pilot plant scale combustion test furnace.

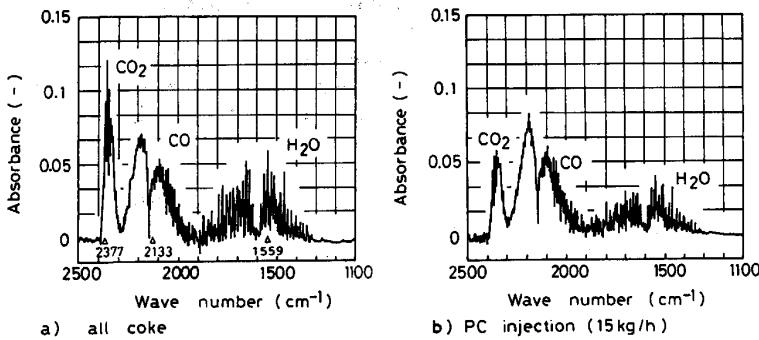


Fig. 16. Infrared absorption spectrum measured in combustion test furnace.

Table 3. Gas composition of combustion test furnace measured by “in-situ” analysis technique.

	$p_{CO_2}$ (atm)	$p_{CO}$ (atm)	$p_{H_2O}$ (atm)	$p_{SiO}$ (atm)	TFT-obs. (°C)	Temperature at measuring point (°C)
All coke	0.024	0.436	0.015	≈0	1763	1330
PC injection	0.011	0.477	0.008	≈0	1647	1315

PCR=15 kg/h

1100°C, 酸素濃度:20%, 送風量:160 Nm<sup>3</sup>/h)を羽口より吹き込んだ。また、“その場”分析用の水冷プローブは、レースウェイ境界より70 mm上方の充填層内に挿入した。実験では、燃焼炉内に羽口より熱風を吹き込み、炉内温度が定常に達したことを確認後、炉内ガスの“その場”分析を行った。1回の測定に要した時間は、フーリエ演算処理を含め約45 sであった。また赤外吸収スペクトルを算出するのに必要な参照信号は、Ar雰囲気中の電気炉内で測定した。

燃焼炉内での高温ガスの“その場”分析によって得られた赤外吸収スペクトルの一例を Fig. 16 に示した。吸収スペクトルには以下に示す三つの吸収バンドが観測された。

- (1) 2400~2149 cm<sup>-1</sup>における CO<sub>2</sub> ガスによる吸収バンド
- (2) 2300~1941 cm<sup>-1</sup>における CO ガスによる吸収バンド
- (3) 2130~1300 cm<sup>-1</sup>における H<sub>2</sub>O ガスによる吸収

バンド

それぞれの吸収バンド中、CO<sub>2</sub> ガスについては 2377 cm<sup>-1</sup>, CO ガスについては 2133 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O ガスについては 1559 cm<sup>-1</sup> のピーク高さから各ガスの分圧を求めた。その結果を Table 3 に示した。CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ガスの分圧は、微粉炭吹込み (Pulverized coal injection) の場合、半減していた。また、CO 分圧は、やや増加していることがわかった。これらの分圧は、酸素収支計算からもほぼ妥当な値であると考えられる。さらに、CO<sub>2</sub>, CO ガス分圧については、“その場”分析を行った領域において採取した炉内ガスをガスクロマトグラフによって分析し、良い一致を得た。

以上のようにコークス充填層内という悪環境下においても、高温場に存在する CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O ガスの分圧を“その場”で、しかも迅速に測定できることが明らかとなった。

#### 4. 結 言

本研究では、次のことが明らかになった。

(1) 赤外伝送媒体 (KRS-5 赤外ファイバーまたはリレーレンズ方式の赤外スコープ) と水冷プローブを組み合わせたセンサーを開発し、高温場より赤外光を送信・検出することが可能になった。

(2) このセンサーにより、高温下に存在する CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の赤外吸収スペクトルを測定し、再現性良く検量線を作成した。

(3) 従来のガスクロマトグラフ、または熱重量法などの間接的な方法では測定することができなかった、SiO ガスの赤外吸収スペクトルを検出し、その定量化が可能となった。

(4) 本法の実施例として、コールドボンドペレットの CO, または H<sub>2</sub> 還元によつて発生する CO, CO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O の分圧変化を反応時間に対して、リアルタイムに、反応している“その場”で分析を行うことが可能となった。

(5) コークス充填型の燃焼炉における、微粉炭吹込み実験に“その場”測定装置の適用を試みた結果、燃焼中の炉内ガスの状況を的確に把握できることがわかった。

最後に、本研究を遂行するにあたり、実験に使用した赤外光伝送媒体に関して、協力していただいた古河電気工業(株)可知純夫氏、藤倉電線(株)佐甲哲三氏、および光学系の設計などに協力していただいた日本電子(株)増谷浩二、服部裕允両氏をはじめとする方々に深く感謝いたします。また、実験に協力いただいた芝浦工業大学学

生永田人士氏 (現:(株)ソディック)、千葉工業大学大学院生川内一晃氏 (現:日本電子(株))、東京大学生産技術研究所時田敏夫、滑川敏夫の両氏に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 阪本喜保, 藤野允克, 稲永昭二, 山本俊行, 吉野和紀: 鉄と鋼, **65** (1979), S596
- 2) 桑野芳一, 館 充: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 1350
- 3) 中西恭二, 鈴木健一郎, 別所永康, 江島彬夫, 佐藤国浩, 数土文夫, 関 明: 鉄と鋼, **63** (1977), S627
- 4) 例えば, 槌谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1927
- 5) 例えば, 徳田昌則, 槌谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 219
- 6) 例えば, J. S. ANDERSON, J. S. OGDEN and M. J. RICKS: *Chemical Communications* (1968), p. 1585
- 7) 桑野芳一, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, **61** (1975), S25
- 8) 桑野芳一, 松崎幹康, 辻 英太, 鈴木吉哉, 呉 平男, 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, **66** (1980), S691
- 9) Y. KUWANO and M. TATE: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), p. 790
- 10) 福田光弘, 柴田耕一郎, 野間文雄, 上坂辰男: 鉄と鋼, **71** (1985), S64
- 11) 桑野芳一, 前田正史, 相馬胤和: 鉄と鋼, **71** (1985), S881
- 12) 田隅三生: FT-IR の基礎と実際 (1986)[東京化学同人]
- 13) F. J. LOVAS, A. G. MAKI and W. B. OLSON: *J. Mol. Spec.*, **87** (1981), p. 449
- 14) J. S. ANDERSON and J. S. OGDEN: *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), p. 4189
- 15) 田隅三生, 中田宗隆: 学振 54 委-No. 1734 (昭和 60 年 7 月)
- 16) 中田宗隆, 田隅三生: ぶんせき, **2** (1987), p. 93
- 17) JANAF Thermochemical Tables Third Edition, ed. by National Bureau of Standards, *Supple. to J. Chem. Reference Data*, **14** (1985)