

知ってますか??



雑学講座

# 蚊屋の効用

## 触媒燃焼ガスセンサ

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3 TEL/086-279-6011

### 1 蚊屋なしの場合

CCT ガスセンサ球がサンプル気体の上昇対流に曝されている場合の熱の流出と可燃ガスの流入の概念図を図1, 熱流の等価回路を図2に示す.

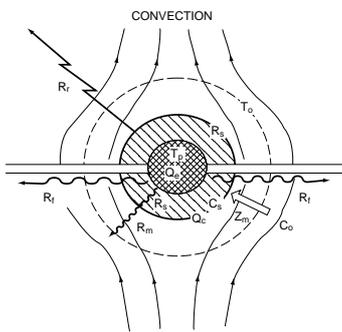


図1 温度  $T_p$  の白金コイルから沖合い気流 (温度  $T_0$ ) までの熱放出経路 (波線と稲妻線) および濃度  $c_0$  の沖合い気流から触媒球表面 (濃度  $c_s$ ) までの可燃ガスの流入経路 (白抜き矢印).  $Q_e$  (W) は白金コイルの発熱速度,  $Q_c$  (W) は触媒燃焼による発熱速度.

白金コイルのジュール発熱速度を  $\dot{Q}_e$  (W), 温度を  $T_p$  とする.  $\dot{Q}_e$  の一部は, 熱抵抗  $R_f$  の白金線 (コイルの両腕) を通って, 温度  $T_0$  の沖合い大気に達する.  $\dot{Q}_e$  の別の流路は, 白金コイルを埋設し触媒を担持するムライト球 (熱抵抗  $R_s$ ) を通って表面温度  $T_s$  をもたらす. 表面からは, 熱放射の流路 (熱抵抗  $R_r$ ) と粘性境界層を熱伝導する流路 (熱抵抗  $R_m$ ) に分かれて沖合い温度  $T_0$  に達する.  $T_0$  はアース電位に相当する基準温度である.

粘性境界層の外縁は, 温度  $T_0$ , 可燃ガス濃度  $c_0$  であるとする. 可燃ガスは拡散により境界層を過り触媒球表面に達する. この分子流れの抵抗を  $Z_m$  とする. 可燃ガスが触媒燃焼するとき, 発熱速度  $\dot{Q}_c$  の熱源が付加され,  $T_s$  と  $T_p$  が上昇する.

上昇流の流量  $F$  (ml/min) が増すと粘性境界層が薄くなり,  $R_m$  および  $Z_m$  は小さくなる. いま,

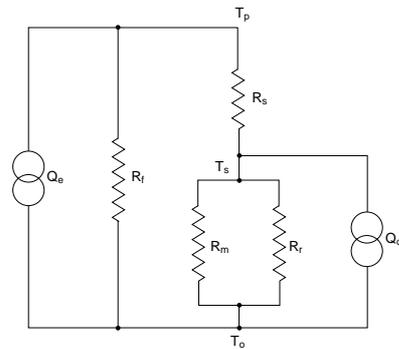


図2 図1に関する熱流等価回路.  $R_f$  は白金線 (コイルの腕),  $R_s$  はコイルを埋設するセラミック球,  $R_m$  は触媒球に接する気体の粘性境界層の熱抵抗,  $R_r$  は触媒球表面からの熱放射に関する熱抵抗.  $T_s$  は触媒球表面の温度.

$c_0 = 0$  の乾燥空気の場合,  $F$  を変えたときの熱抵抗  $R$  (1000K/W) の温度  $T_p$  依存の実測結果の一例を図3に示す.

ここで,  $R = (T_p - T_0) / \dot{Q}_e$  である. センサ球は内直径 14.5mm の鉛直テフロンパイプ中に置かれている. 気体の熱伝導率は温度の平方根に比例して増すことに加えて, 上昇流は強制対流と浮力による自然対流の合成であるから,  $T_p - T_0$  が増すと  $R$  が減る. 注目すべきは  $F$  が増すと  $R$  が顕著に減ることである. 異種ガスが混入して空気の熱伝導率が変化したことを  $R$  の変化を通して検出する熱伝導式ガスセンサにあっては,  $R$  の温度依存とともに  $F$  依存を解決しなければならない.

CCT ガスセンサにあっては, 前述のようにして温度依存は解決済みであるが,  $R_m$  と  $Z_m$  の  $F$  依存の解決が残されている. その様子を,  $c_0 = 1.5 \text{ vol\% CO}$  の実測結果で見よう. 図4には流量依存 (曲線 a, b, c, d, e) が見られる.

ここでは, 熱抵抗と  $\dot{Q}_c$  を同時に計測すべく定温度等価電力法を採用した. つまり, 触媒燃焼発熱による白金コイルの温度上昇分  $\Delta(T_p - T_0)$  を, 電力増加分  $\Delta\dot{Q}_e$

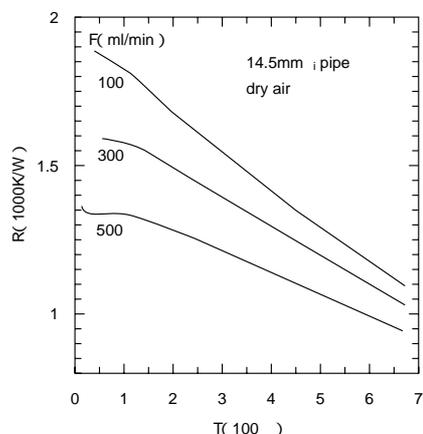


図3 裸で流量  $F$  (ml/min) の乾燥純空気の気流中に置かれた CCT ガスセンサ球の放熱抵抗  $R$  (1000K/W) の温度  $T_p$  および流量依存.

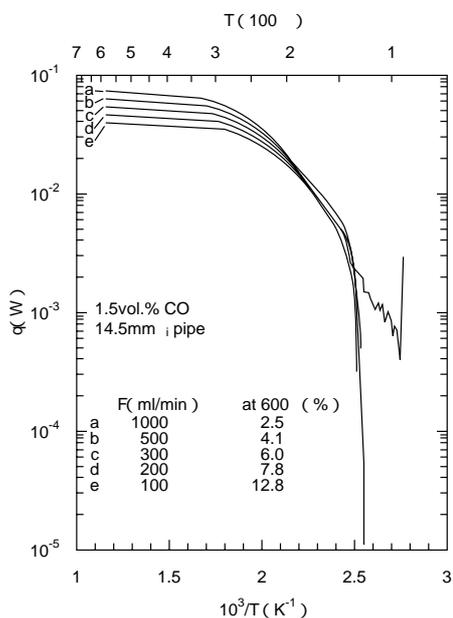


図4 裸で流量  $F$  (ml/min), CO 濃度  $c_0 = 1.5\text{vol}\%$  の一酸化炭素混合空気の気流中に置かれた CCT ガスセンサ球の燃焼発熱速度  $q$  (W) の温度  $T_p$  および流量依存.  $\delta$  は燃料消費率.

により補って実現するので,  $\dot{Q}_c = \Delta\dot{Q}_e \equiv \dot{q}$  である.

流量  $F$  (ml/min) が小さいと, 供給される可燃ガスの内かなりの割合が燃焼消費される. 図中の  $\delta$  はその消費率 (%) である. このとき, 粘性境界層は流路全域を覆うようになり,  $\dot{q}$  は抑制される. そのため, 余にも小さい  $F$  (大きい  $\delta$ ) の計測は避けてある.

曲線 a の振動は非線形過程が演出するカオス現象であるが, ここでは立ち入らない.

## 2 蚊屋入りの場合: 効果 I

触媒球を気流に曝さないようにその外周を耐熱性多孔体で囲んだときの熱流と可燃ガス分子流の概念図を図5, その等価回路を図6に示す.

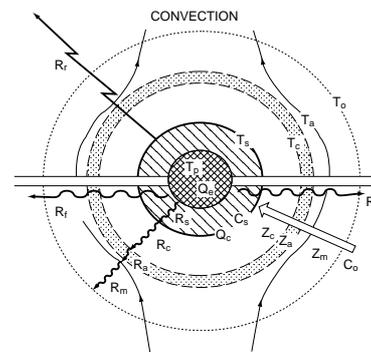


図5 触媒球の近くに多孔性フィルター (熱抵抗  $R_a$ , 拡散抵抗  $Z_a$ ) を設け, 両者の間に粘性境界層 (熱抵抗  $R_c$ , 拡散抵抗  $Z_c$ ) を形成. 熱放射の詳細は扱わないので  $R_r$  は図1のままの表現とした.

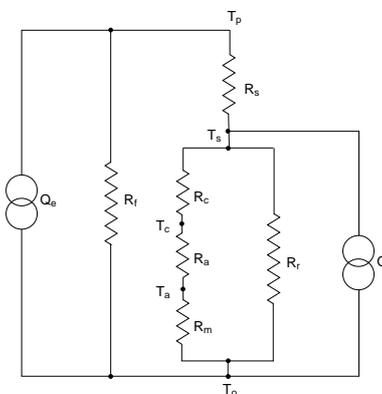


図6 図5に関する熱流等価回路.

多孔体スクリーンの内壁と触媒球の間隔は狭く対流は抑制される．その隙間の熱抵抗  $R_c$ ，拡散抵抗  $Z_c$  および多孔体を貫く熱抵抗  $R_a$ ，拡散抵抗  $Z_a$  が，図 1 および図 2 に加わる．これらはいずれも外気流量  $F$  に依存しない．多孔体スクリーンの外壁に接する粘性境界層の  $R_m$  および  $Z_m$  は  $F$  に依存するけれども， $R_m \ll (R_c + R_a)$  および  $Z_m \ll (Z_a + Z_c)$  であって，熱と分子の流れの  $F$  依存の変動分の寄与率は無視できる程度に小さい．

これを実証するべくステンレス金属製の T 字形ジョイント既製品を利用した．図 7 に断面図を示す．

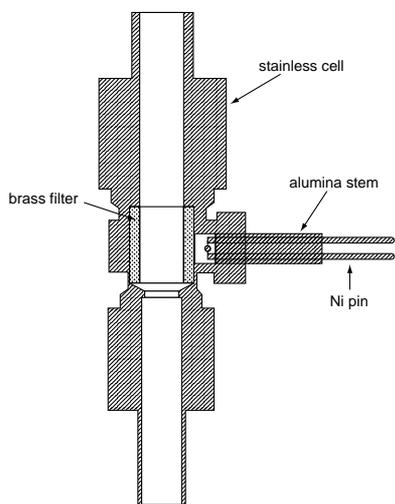


図 7 触媒球を気流に曝さないように多孔性フィルターを用いたセンサ室と気流路の断面図．

直進筒部 (T 字の横棒) に内直径 6mm の黄銅粒子焼結体からなる多孔性円筒を嵌め，鉛直に立てる．直交円筒部 (T 字の縦棒) 内に小さい CCT センサ室を設ける．多孔性円筒の側壁がこの小室の唯一の窓になる．鉛直直進筒を流量  $F$  で上昇する気流の運動量ベクトルは窓面に平行であり，センサ室内は行き止まりなので，気流はセンサ室を通り抜けない．分子の拡散の流れのみが濃度勾配によって駆動される．センサ室は小さいので浮力が駆動する対流は抑制される．速度  $\dot{Q}_e$  で発生する熱は，室内粘性境界層  $R_c$  と多孔性壁  $R_a$  および室外粘性境界層  $R_m$  を通って鉛直円筒の上昇気流 (温度  $T_0$ ) に流れ出す．

図 3 に対応して，乾燥空気の流れ  $F$  を変えて熱抵抗の温度依存曲線  $R(T)$  を実測した結果を図 8 に示す．

$F$  の異なる 4 本の  $R(T)$  曲線 a, b, c, d はかなり接

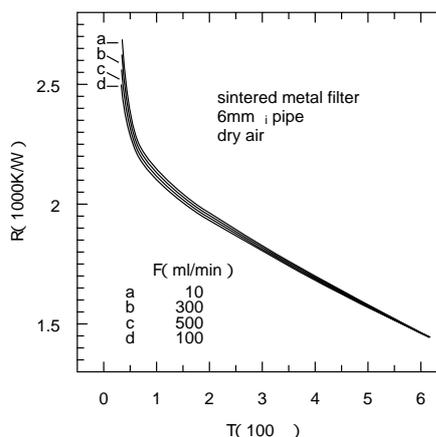


図 8 流量  $F$  (ml/min) の乾燥純空気の流れ中に隣接するセンサ室に置かれた CCT ガスセンサ球の放熱抵抗  $R$  (1000K/W) の温度  $T_p$  および流量依存．

近しており，流量依存は抑制された．さらに，当然のことながら，全熱抵抗  $R$  が図 3 に比べて大幅に増している．熱伝導型ガスセンサについても“蚊屋吊り効果”のご利益は大きい．

CCT ガスセンサの  $c_0 = 1.5\text{vol}\%$  CO に関する  $\dot{q}(T)$  曲線の実測結果を図 9 に示す．

以下，図 4 の結果からの偏倚に注目しよう．拡散律速温度領域に関して， $\dot{q}$  の大きさは減少するが，低温側に広がり，温度依存勾配が減り，流量  $F$  依存率が減っている．拡散抵抗が  $Z_m$  から  $(Z_m + Z_a + Z_c)$  に増した結果である．当然のことながら，同じ流量 ( $F = 500$  および  $100$  (ml/min)) で比較して可燃ガス消費率  $\delta$  (%) も減っている．

蚊屋効果は熱抵抗  $R_m$  を  $(R_c + R_a + R_m)$  に増すとともに流量依存を減す．そのことは，熱流  $Q_c$  による温度変化分  $\Delta(T_s - T_0)$ ，従って  $\Delta(T_p - T_0)$  の安定的な増加に寄与する．

### 3 蚊屋入りの場合：効果 II

蚊屋の存在は，熱抵抗と拡散抵抗を高めるとともに安定化する．その結果，拡散律速条件が強められ安定になるから，センサ出力の温度依存と流速依存が改善される．しかし，作用と効果はそれだけではない．

図 4 と図 9 を重ねてみると，拡散律速温度領域の低温側への広がり反応律速温度領域の急峻な曲線  $\dot{q}$

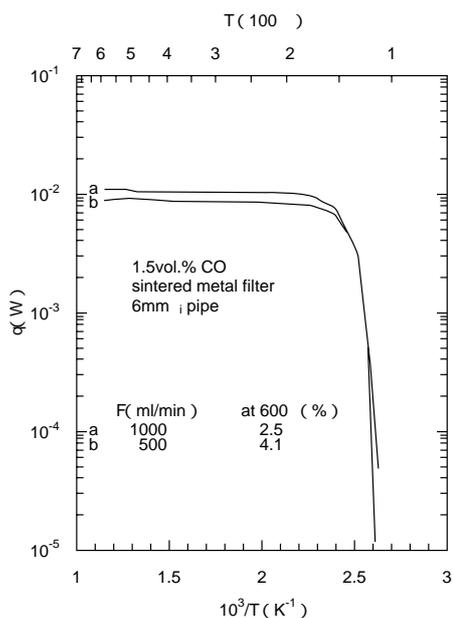
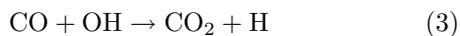


図9 流量  $F$  (ml/min), CO 濃度  $c_0 = 1.5\text{vol}\%$  の CO 混合空気の気流に隣接するセンサ室内に置かれた CCT ガスセンサ球の燃焼発熱速度  $\dot{q}$  (W) の温度  $T_p$  および流量依存.  $\delta$  は燃料消費率.

( $1000/T$ ) の低温側への偏倚にたすけられていることがわかる. この事実は蚊屋について新しい作用仮説の導入を促す.

CO の酸化反応過程は,  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  ではなく, ごく微量であっても  $\text{H}_2\text{O}$  の共存が必要であることが知られている. おそらく,



のような過程で活性酸素 OH が CO 酸化を担っていると思われる.

水素ガスや水素を含む可燃物分子の酸化にあっては OH が自前で供給される. 水素ガスの  $\dot{q}(T)$  の温度サイクル曲線の実測にあたって, 温度  $T_p$  の変化を速くすると, ヒステリシスループが描かれ, 降温時に反応律速曲線は低温側に偏倚する. 触媒表面でつくられた OH は, 表面から脱離する活性化エネルギーを得て気相中に入り得る. ラジカル OH は気相にあっても酸化反応に寄与する. このとき, 熱流  $Q_c$  は熱抵抗  $R_c$  に分散して流れ込む.  $R_c$  は分布定数の性格を帯びる. かくて, 気相燃

焼発熱であっても  $\Delta(T_p - T_0)$  の上昇に寄与する.

OH の生成速度と脱離速度はともに高温域で大きい. 粘性境界層が OH の沖合い対流層への散逸を遅らせている間にセンサ温度を下げると, 同一温度で比べて昇温時のそれよりも大きい  $\dot{q}(T)$  が出現する.

触媒球を囲む蚊屋は OH ラジカルを囲い込む作用をもつ. この作用は, 触媒を使っても低温で燃焼せず拡散律速条件の実現し難いメタンガスに対して格段の効果が期待できる.

図7の流路の多孔体円筒を除き, センサベースごと深く差し込んで CCT ガスセンサ球を鉛直流路内に位置させる (no filter) 場合と図7の場合を比較した. いずれの場合も流量  $F = 500$  (ml/min) である. 図10は,  $0.873\text{vol}\%$   $\text{CH}_4$  に関する  $\dot{q}(1000/T)$  曲線である.

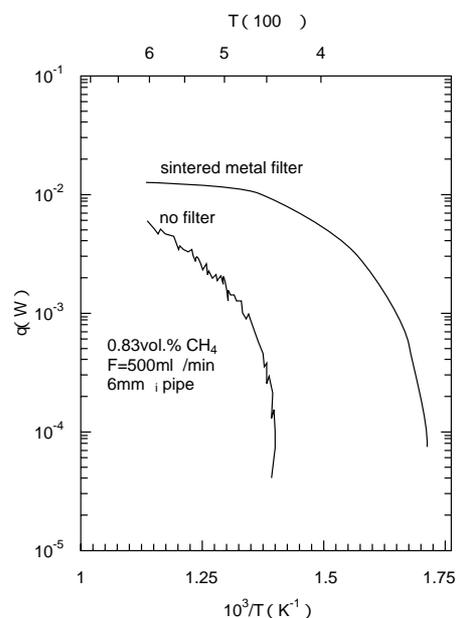


図10 流量  $F = 500$  (ml/min),  $\text{CH}_4$  濃度  $c_0 = 0.873\text{vol}\%$  のメタン混合空気の気流に裸で曝されている場合と, 気流に隣接するセンサ室内に置かれている場合の CCT ガスセンサ球の燃焼発熱速度  $\dot{q}$  (W) の温度  $T_p$  依存.

蚊屋によるラジカル囲い込みの効果は顕著である. 蚊屋入りの場合, 拡散律速温度領域に属していると見られる  $T_p = 500^\circ\text{C}$  における  $\dot{q}$  のメタンガス濃度  $c_0$  依存の実測結果を図11に示す.

蚊屋入りの場合, ほぼ  $\dot{q} \propto c_0$  の関係が実現されている.

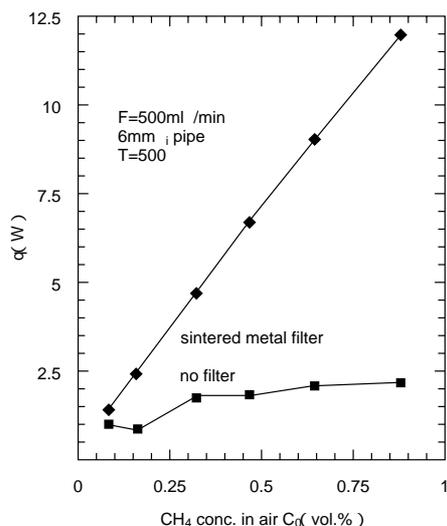


図 11 図 10 に対応する裸と蚊屋入りの場合について， $T_p = 500\text{ }^\circ\text{C}$  における  $\dot{q}$  (W) の  $\text{CH}_4$  濃度  $c_0$  依存．

#### 4 蚊屋入りの場合：効果 III

触媒球とそれに接近した壁の間の気体は粘性のため流れが抑制される．触媒球に熱せられた気体に働く浮力が駆動する対流も抑制される．一方，触媒球を空中に懸架する白金線（コイルの腕）が溶接される 2 本のステムは通常ニッケル棒である．Ni-Pt-Ni 接続の複熱電対が構成されている．異種金属が接続する 2 点が同一温度であ

れば Ni 端子間にゼーベック起電力はあらわれない．これは Ni-Pt-Ni の列が水平であるとき実現される．

Ni-Pt-Ni 列に鉛直成分があり浮力駆動対流があるとき 2 接点間に温度差が生じるから起電力が生まれる．この起電力は触媒球を蚊屋に入れると， $T_p$  が高いときほど顕著に抑制された．

一方，Ni-Pt-Ni 列に加熱用に直流電流を流すとき，ペルチェ効果は接点温度を片方で上げ他方で下げる．通常は交流加熱されるから実験チェックは省略した．

図 7 の鉛直流路を通る気体に含まれるオイルミストや微塵は多孔体フィルターによってセンサ室侵入を阻止される．爆発下限値を超す混合気によりセンサ室内で発生した火災は多孔体フィルターに阻止され鉛直流路には出られない．

CCT ガスセンサをブリッジ回路組み込むときには，補償辺球室を図 7 の左側の対称の位置に設ければ良い．

精確な温度センサである白金線を緻密質セラミック被覆し，担持された触媒による合金化を阻止し，センサ球を耐熱性多孔体で対流に曝されないようにした結果，メタンガスに対しても安定動作する CCT ガスセンサの得られることを述べてきた．これは JIS の誤りをただす論証・実証の過程で得られた．記述では省略したが，主として流体力学と熱学に準拠した理論とコンピュータシミュレーションは，手こずらされた分，楽しむことができた．