

論文の内容の要旨

論文題目 紫外線LED・近赤外DFBレーザを用いた吸光法による
複数成分ガス濃度計測

氏名 東 亮一

1. 序論

発電所やゴミ焼却施設などのボイラや煙道においては、燃焼制御や、排出規制物質の監視のために、ガス濃度の連続測定がなされている。近年、半導体デバイス技術の著しい発展により、レーザダイオード (LD) や発光ダイオード (LED) の発光波長が紫外領域から赤外、テラヘルツ領域まで拡大した。これを活用して、さまざまな吸収波長スペクトルを有するガス濃度を非接触かつ高感度に検出できる可能性が高まっており、燃焼制御や連続排ガス監視においてもこれらのデバイスを用いた光学的なガス濃度測定の研究・開発がなされている。

排ガス監視においては、窒素酸化物 (NO_x) や二酸化硫黄 (SO_2) の吸光法による測定がなされている。これらのガスは中赤外領域と紫外領域にそれぞれ吸収スペクトルを有するため、従来は光源として中赤外光を含むフィラメントや紫外線を含むランプが用いられてきた。近年、紫外線 LED において、これらのガスが吸収する発光波長 210nm までの短波長化が進んだため、これらを NO_x , SO_2 の測定に適用する研究がなされている。Degner らは、複数の紫外線 LED を組み合わせた NO_2 , SO_2 ガス濃度測定を行ったが、NO ガスまで含めた高感度測定は実現していない。また、ガス濃度測定における重要な指標であるドリフトや水分干渉については評価がなされていない。したがって、 NO_x , SO_2 のガス濃度を排ガス監視に必要な 1ppm の検出限界で安定に測定することと、ドリフトや水分干渉がどの

程度あるかを評価することが課題である。

一方、燃焼制御においては、燃焼ガス中の一酸化炭素 (CO) と酸素 (O₂) の濃度を同時に連続測定することにより、制御の最適化が可能であることが知られており、CO 用に波長 2330nm 帯の DFB レーザ、O₂ 用に波長 760nm 帯の DFB レーザを用いた吸収分光法による *In-situ* 測定法が研究されている。Yuki らは、これら 2 台の DFB レーザをそれぞれ内蔵した 2 台のガス分析計により、ガス濃度推移の相関関係を実測した。また、Ebert らは、2 台の DFB レーザのビームを空間光学系により結合し、2 成分の同時測定を実現したが、O₂ 濃度の検出感度が不足している。したがって、1 台のガス分析計によって、2 成分のガス濃度を燃焼制御に必要な 1 ppm (CO)、1 vol% (O₂) の検出限界で安定に測定することが課題である。

そこで、上記の課題を解決するために、燃焼制御および排ガス監視に求められる各検出限界以下で、複数成分のガス濃度を同時に測定することを目的として、近赤外 DFB レーザと紫外線 LED を光源とする吸収分光法の適用研究を行った。

2. 吸収分光法の理論と応用

吸収分光法の原理は、ランベルト・ベールの法則にしたがう。すなわち、特定の波長の光を測定対象ガスが吸収するために、その吸収量から光路上のガス濃度の平均値が推定できる。吸収波長スペクトルは、ガスの種類によって固有のもので各々異なるため、光の波長によって成分を分離することが可能である。このことを応用すれば、紫外領域に吸収を有する NO_x、SO₂ には波長の異なる複数の紫外線 LED を用い、近赤外領域に吸収を有する CO と O₂ には波長の異なる複数の半導体レーザを用いることによって、複数のガス濃度を同時に測定することができる。

3. 紫外線 LED による排ガス監視用 NO_x、SO₂ ガス濃度計測

紫外線 LED による NO_x/SO₂ ガス濃度測定については、NO₂ ガス検出用に波長 400nm の LED、SO₂ ガス検出用に波長 280nm の LED を用い、LED を交互にパルス点灯させて、Si フォトダイオードでガスの吸収による光の減衰を検出した。また NO 検出波長である 226nm の光源を現状は入手できないため、検出の前処理としてオゾナイザによる NO から NO₂ への変換を行い、変換の有無により NO_x 濃度の検出を行う構成とした。

試作機を評価した結果、NO₂/SO₂ の 2 成分ガス濃度を同時に測定できることを確認した。濃度レンジ 0-100ppm において、検出限界はそれぞれ 140ppb (NO₂)、800ppb (SO₂) であり、排ガス監視に必要な 1ppm 以下の高感度化を達成した。しかし、光源の出力変動によるドリフトや、ガス流通セルの内面に水分が吸着し紫外線の反射率を変化するために濃度指示値が変動することが課題となった。そこで、光量モニタにより出力変動をキャンセルし、2 波長の LED を近接させて、レンズでコリメートすることによりガス流通セルの内面の影響を低減させる対策を施した。その結果、ドリフト、水分干渉による濃度指示値変動は 1ppm 以下に低減し、現行の排ガス用ガス分析計と同等の水準の性能を得ることができた。

また、オゾナイザによる NO から NO₂ への変換については、過剰オゾンによる NO₂ から

N_2O_5 への酸化が問題となったが、加熱セルの追加による過剰オゾンの分解と N_2O_5 の NO_2 への還元、あるいは紫外線 LED による残留オゾン量のモニタリングと補正により、90%以上相当の変換効率を確認した。

4. 近赤外 DFB レーザによる燃焼制御用 O_2 , CO ガス濃度計測

燃焼制御用の CO/O_2 ガス濃度測定のために、発光波長が単一で、電流や温度制御により波長可変である DFB レーザを用いた。 CO ガス吸収線は、吸収強度の大きさと水分の吸収を考慮して波長 2330nm 帯の波長を選択した。 O_2 ガスの吸収線には、波長 760nm 帯の波長を選択した。測定ガスの吸収信号を検出する手段として、特性のガス吸収線全体にわたり波長の掃引を行う波長可変ダイオードレーザ吸収分光法を採用した。また、高感度検出のために、電流に正弦波変調を重畳し、正弦波周波数の 2 倍の周波数でロックイン検出を行う波長変調分光法を採用した。

2 波長のレーザビームを 1 本の光軸に結合し、平行光に変換するために、当初はマルチモード型光ファイバカプラと放物面鏡の組み合わせが検討された。しかし、波長 2330nm 帯において石英ファイバでは伝送損失が大きく、フッ化物ファイバでは信号の振幅変調によるノイズが大きく適用できないことがわかった。そこで、空間光学系に変更し、波長 2330nm レーザは中心に穴の開いた放物面鏡による平行光への変換、波長 760nm レーザは非球面レンズによる平行光への変換および放物面鏡の穴を通すことにより、光軸の結合と平行光への変換を行った。

吸収信号の検出のためには、InGaAs フォトダイオードを用いて、各々のレーザを交互に点灯することにより、2 波長の受光信号を分離した。

試作機を評価した結果、 CO/O_2 の 2 成分ガス濃度を同時に測定できることを確認した。 CO 濃度レンジ 0-200ppm、 O_2 ガス濃度レンジ 0-25vol%計において、それぞれの検出限界は 0.4ppm (CO)、0.1vol% (O_2) であり、燃焼制御に必要な高感度化を達成した。

ドリフトについては、集光レンズ端面のエタロン効果に起因する振幅変調が O_2 ガス濃度測定に $\pm 5\%$ FS のドリフトを引き起こしたため、AR コーティング等の干渉低減対策を施した結果、ドリフトは $\pm 2\%$ FS 程度に低減した。

CO 濃度計測においては、測定に用いた波長 2326.8nm の吸収線において、燃焼炉の温度 800°C 、水分濃度 10%以上で初めて観測される水分干渉が観測された。この対策として、 CO の吸収線と近接しているが分離可能な水分の吸収線から水分濃度を推定し、干渉を補正することを試みた。その結果、水分干渉は $\pm 2\%$ FS 程度に低減した。

5. 結論

本研究で得られた成果をまとめると、以下のとおりである。

- ・紫外線 LED を光源とする排ガス監視用の NO_x 、 SO_2 ガス濃度を計測する手法を提案した。アレイ化された 2 波長の紫外線 LED を用いた吸光法による NO_2 ガスと SO_2 ガスの同時計測と、 NO を NO_2 に変換して NO_x を計測する実証試験により、従来のフィラメントやランプを用いたガス分析計よりも簡易な構成でありながら、検出感度、ドリフト、水分

干渉の性能指標において同等レベルであることが示された。

- ・近赤外 DFB レーザによって燃焼制御用 O_2 , CO ガス濃度計測の手法を提案し、実用に近いレベルまでの検証を行った。2 波長のレーザ光を空間光学系により重ねて一つの検出器で時分割検出しつつ、波長変調分光法による高感度化を試みた結果、 O_2 , CO ガス濃度を同時に計測でき、かつ燃焼制御に必要な高感度化を達成した。 CO ガス計測については波長 2326.8nm の吸収線による計測が、水分干渉を低減可能であるために、燃焼制御用の CO 検出のために有力な候補である。

今後の展開は以下のとおりである。

- ・紫外線LEDによるガス分析は、異なる波長の素子を3~4個はアレイ化することが可能であるため、本研究成果の応用範囲を広げる。たとえば、 NO_x , SO_2 ガスに加えてオゾンガス濃度をも同時に計測可能な環境計測用の多成分ガス分析計や、差分吸光法により、ダストが存在していても NO_2 , SO_2 ガス濃度が測定できる *In-situ* ガス分析計などに応用可能性がある。

- ・DFBレーザによる複数成分のガス計測については、本研究の光学系の構成では任意の2波長の赤外線レーザが適用できるため、その応用範囲は O_2 , CO ガス濃度計測に限定されない。たとえば、プラントの脱硝制御用のアンモニア+ NO 計測、脱硫制御用の SO_2 + O_2 計測などの応用可能性がある。