

# 量子カスケードレーザーを用いた排ガス計測技術の開発

Development of flue gas measurement technology using quantum cascade laser

福地哲生（電力中央研究所）

Tetsuo Fukuchi (Central Research Institute of Electric Power Industry)

Absorption characteristics of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  in the  $7\ \mu\text{m}$  region were measured using a quantum cascade laser.  $\text{SO}_2$  absorption peaks were observed at  $7.28$  and  $7.35\ \mu\text{m}$ , and  $\text{SO}_3$  absorption peaks were observed at  $7.14$  and  $7.25\ \mu\text{m}$ . A device for measurement of  $\text{SO}_x$  in flue gas was constructed. The device consists of a probe, optical unit, and measurement and control instrumentation.

## 1. 序論

火力発電所排ガスに含まれる硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) の大部分は二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) であるが、一部は酸化金属の触媒作用などで三酸化硫黄 ( $\text{SO}_3$ ) に転化する。 $\text{SO}_3$  は反応性と腐食性が高いことから、設備劣化の防止のためにアンモニア注入による中和が行われている。排ガス中  $\text{SO}_2$  については赤外線吸収法、紫外線吸収法、紫外線蛍光法などの計測方法が JIS 規格で定められているが<sup>(1)</sup>、 $\text{SO}_3$  については規格化されていない。 $\text{SO}_3$  の計測方法として、紫外線吸収<sup>(2)</sup>、フーリエ変換赤外分光<sup>(3)</sup>、コヒーレント反ストークスラマン散乱<sup>(4)</sup>などが報告されているが、排ガス計測の実用化には至っていない。紫外域における  $\text{SO}_3$  の吸収帯は波長  $200\text{nm}$  付近に位置するが、より強い  $\text{SO}_2$  の吸収帯と重なるため、双方が混在する排ガス中では  $\text{SO}_3$  計測が困難である<sup>(5)</sup>。一方、赤外域における  $\text{SO}_2$  と  $\text{SO}_3$  の吸収帯は波長  $7\ \mu\text{m}$  付近に位置し、部分的に重なるものの  $\text{SO}_2$  の影響を受けずに  $\text{SO}_3$  計測が可能であると考えられる。近年の技術進展により、 $7\ \mu\text{m}$  帯における量子カスケードレーザー (QCL: Quantum Cascade Laser) が実用化されつつあり、 $\text{SO}_x$  計測への応用が期待できる。

## 2. $\text{SO}_x$ の吸収分光計測<sup>(6)</sup>

波長  $7\ \mu\text{m}$  帯の QCL に対する  $\text{SO}_2$  と  $\text{SO}_3$  の吸収特性を調べた。実験構成を Fig.1 に示す。QCL (Daylight Solutions 製, PLS-100073) の波長可変範囲は  $6.91\sim 7.41\ \mu\text{m}$  ( $1350\sim 1450\text{cm}^{-1}$ ) で、デューティ比  $0.4\sim 5.0\%$  の範囲でパルス幅が  $40\sim 500\text{ns}$ 、繰り返し周波数が  $0.1\sim 100\text{kHz}$  の範囲で設定可能である。QCL 光は光路長  $1\text{m}$ 、窓材  $\text{CaF}_2$  の吸収セルを通過させた後、赤外検出器に入射した。検出器 (Daylight Solutions 製, HPC-2TE-100) は  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$  の  $\text{HgCdTe}$  素子を用いており、応答波長範囲は  $4\sim 12\ \mu\text{m}$ 、応答時間は  $3\text{ns}$  である。

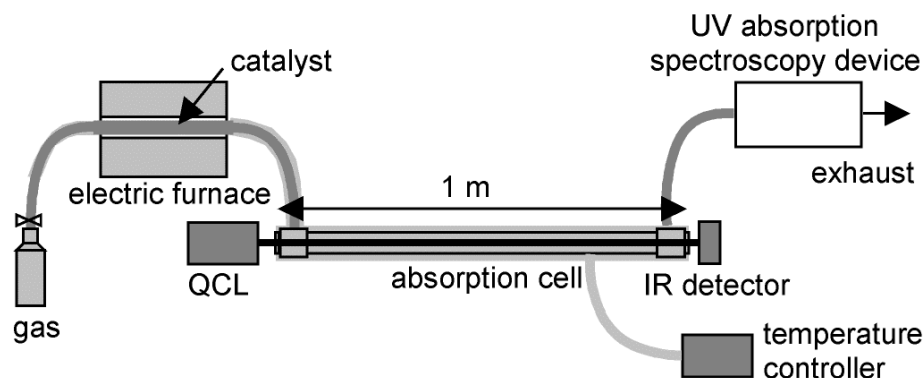


Fig. 1. Schematic diagram of the absorption spectroscopy measurement of  $\text{SO}_x$

実験では、SO<sub>3</sub>を生成するために酸化反応  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  を促進する硫酸触媒（ハンダソープインターナショナル製、VK38）を電気炉内に設置した。本触媒は 200℃程度では作用せず、400℃程度で変換率がほぼ最高となる。また、セル内における SO<sub>3</sub> の結露を防止するために吸収セルは 150℃に昇温した。まず、触媒温度 200℃で N<sub>2</sub> ガスを流し、レーザー波長を走査してスペクトルを測定した。N<sub>2</sub> は 7μm 帯において吸収を持たないことから、これはレーザー出力特性を反映した参照スペクトルとなる。次に、触媒温度 200℃で SO<sub>2</sub>(1000ppm)+O<sub>2</sub>(1%)+N<sub>2</sub>(bal.)の SO<sub>2</sub> 混合ガスを流してスペクトルを測定した。200℃において硫酸触媒は作用しないため、セル内のガス組成は混合ガスと同じとなり、1000ppm の SO<sub>2</sub> に対応するスペクトルが得られる。次に、触媒温度 400℃で SO<sub>2</sub> 混合ガスを流してスペクトルを測定した。400℃において触媒作用によって SO<sub>2</sub> の大部分は SO<sub>3</sub> へ変換されるため、SO<sub>3</sub> と残留 SO<sub>2</sub> に対応するスペクトルが得られる。残留 SO<sub>2</sub> 濃度はセルの下流側に設置した紫外吸収分光装置によって測定した。

スペクトル測定結果を Fig.2(a)に示す。触媒温度 200℃における結果は SO<sub>2</sub> 濃度 1000ppm に対応する。紫外吸収分光装置によって測定した触媒温度 400℃における残留 SO<sub>2</sub> 濃度は 170ppm であったため、SO<sub>2</sub> の消滅量が SO<sub>3</sub> の生成量に等しいと仮定すると触媒温度 400℃における結果は SO<sub>3</sub>(870ppm)+SO<sub>2</sub>(170ppm)の吸収に対応する。触媒温度 200℃における結果から SO<sub>2</sub>(170ppm)に対応する吸収係数を算出し、触媒温度 400℃における結果から差し引いた結果を Fig.2(b)に示す。これから、SO<sub>2</sub> の吸収は主に 7.28μm と 7.35μm 付近、SO<sub>3</sub> の吸収は主に 7.25μm と 7.14μm 付近に存在することがわかる。よって、7.14μm 付近の吸収帯を用いることで SO<sub>2</sub> の影響を受けずに SO<sub>3</sub> 計測が可能であると考えられる。

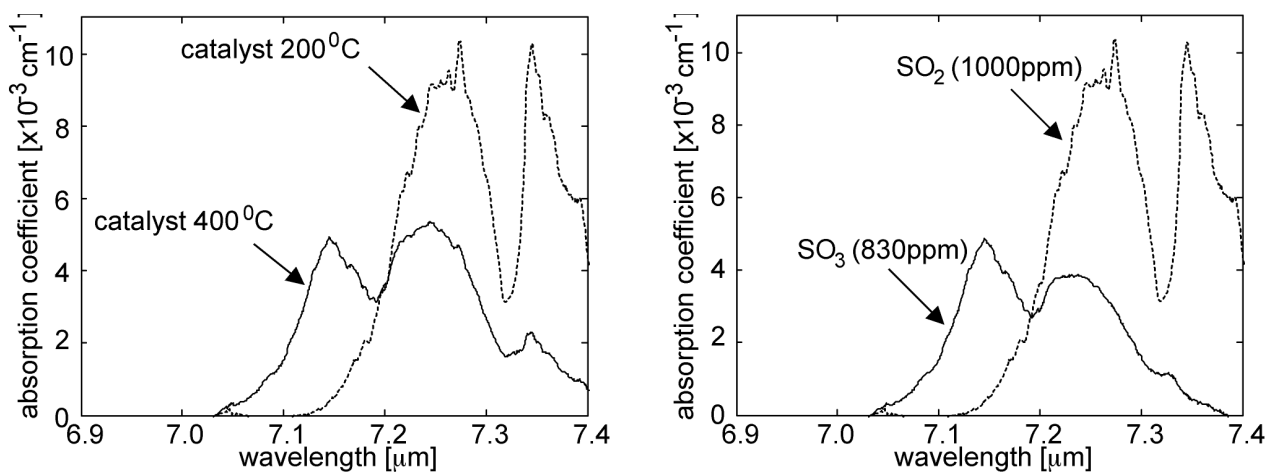


Fig.2 Measurement result of absorption coefficient (a) result at catalyst temperature 200℃ and 400℃, (b) result corresponding to SO<sub>2</sub> (1000 ppm) and SO<sub>3</sub> (830ppm)

### 3. 煙道排ガス中 SO<sub>x</sub> 計測装置の試作<sup>(7)</sup>

QCL を光源とした直挿型の煙道排ガス中 SO<sub>x</sub> 計測装置を試作した。装置構成を Fig.3、煙道排ガス計測の概念図を Fig.4 に示す。本装置は煙道内に挿入するプローブ、レーザーと検出器を含む送受光部、および計測制御機器で構成される。プローブは長さ 1m にわたって開口しており、排ガスは開口部を通過する。プローブ先端には反射鏡があり、レーザー光はプローブ内を往復する。開口部以外の部分に排ガスが流入するのを防ぐために、開口部両端から圧縮空気を導入し、開口部以外の部分を陽圧に保つ。

送受光部内に光学系の構成を Fig.5 に示す。レーザー光は光分配器（光チョッパ）によって参照光と測定光に順次分けられ、参照光は送受光部内を、測定光はプローブ内を往復し

て検出器に入る。チョッパの切り替え速度はパルス発生器を用いてレーザーの繰り返し周波数と同期される。一例として、レーザー繰り返し 100kHz、チョッパ切り替え 25Hz の場合、レーザー同期信号 4000 回の入力に対して 1 パルスを出力し、チョッパの制御信号に用いる。検出器出力は各レーザー波長に対してオシロスコープによって参照光・測定光別に積算され、記録される。波長 6.9~7.4 $\mu\text{m}$  において約 1nm 刻み (500 点) で参照光・測定光を 2 秒ずつ積算すると、1 回の走査に要する時間は約 2000 秒 (33 分) である。

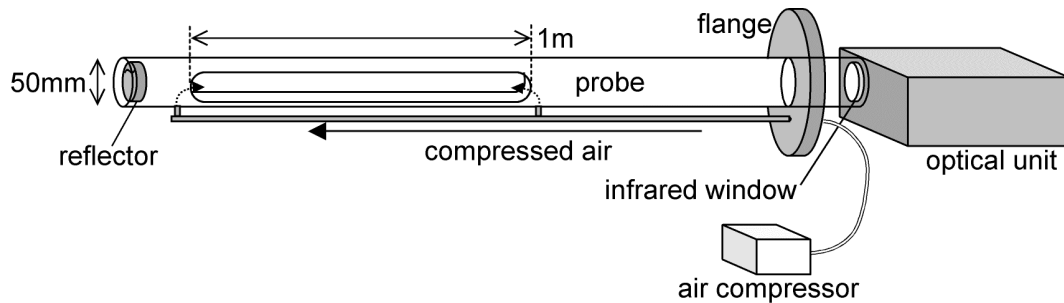


Fig. 3 Schematic diagram of the device for measurement of  $\text{SO}_x$  in flue gas

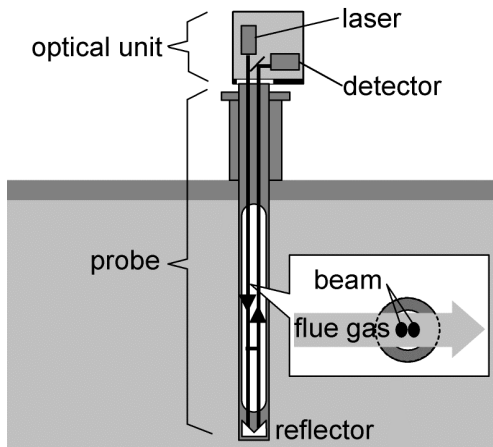


Fig. 4 Conceptual diagram of measurement of flue gas

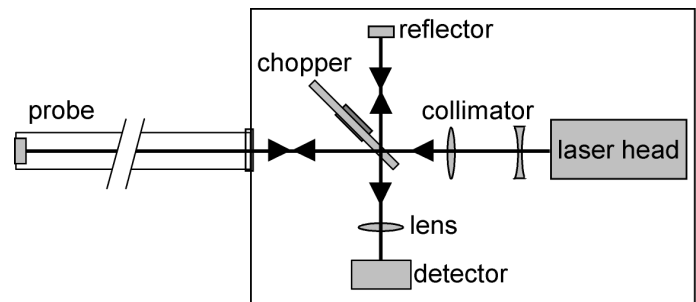


Fig. 5 Schematic diagram of optical unit

装置を火力発電所煙道に取り付けた状況を Fig.6 と Fig.7 に示す。Fig.6 はプローブ部分を煙道上のガス採取口に挿入した状態、Fig.7 は送受光系を取り付け、計測制御機器を接続した状態である。これまでに、装置が現場環境にて正常に動作することを確認した。



Fig. 6 Device with probe installed

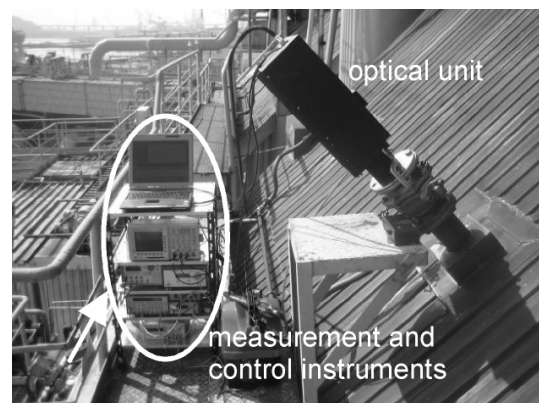


Fig. 7 Device with optical unit installed and measurement and control instruments connected

#### 4. 結論

波長  $7\mu\text{m}$  帯の QCL 光に対する  $\text{SO}_x$  の吸収特性を測定した結果、 $\text{SO}_2$  の吸収は主に  $7.28\mu\text{m}$  と  $7.35\mu\text{m}$  付近、 $\text{SO}_3$  の吸収は主に  $7.25\mu\text{m}$  と  $7.14\mu\text{m}$  付近に存在することが分かった。 $\text{SO}_2$  と  $\text{SO}_3$  の吸収帯は部分的に重なるが、 $7.14\mu\text{m}$  付近の波長を用いれば  $\text{SO}_2$  の影響を受けずに  $\text{SO}_3$  計測が可能であると考えられる。

波長  $7\mu\text{m}$  帯の QCL を光源とする煙道排ガス中  $\text{SO}_x$  計測装置を試作した。本装置は煙道内に挿入するプローブ、送受光系、および計測制御機器によって構成される。本装置の火力発電所煙道上の現場環境における動作を確認した。今後、連続運転に必要な技術課題を抽出する。

#### 参考文献

- (1) JIS B 7981, 「JIS ハンドブック 環境測定 I-1」, 日本規格協会 (2008)
- (2) J. Burkholder, S. McKeen, "UV absorption cross sections for  $\text{SO}_3$ ", *Geophysical Research Letters*, Vol. 24, No. 24, pp. 3201-3204 (1997)
- (3) A. Maki, T. Blake, R. Sams, N. Vulpanovici, J. Barber, E. Chrysostom, T. Masiello, J. Nibler, A. Weber, "High-Resolution Infrared Spectra of the  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , and  $2\nu_3$  bands of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$ ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 210, pp. 240-249 (2001)
- (4) E. Chrysostom, N. Vulpanovici, T. Masiello, J. Barber, J. Nibler, A. Weber, A. Maki, T. Blake, "Coherent Raman and Infrared Studies of Sulfur Trioxide", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 210, pp. 233-239 (2001)
- (5) 福地哲生, 二宮英樹, 「紫外吸収分光法と加熱変換を用いた  $\text{SO}_3$  濃度測定」, 電気学会論文誌 A, Vol. 126, No. 10, pp. 977-982 (2006)
- (6) 福地哲生, 「赤外波長可変レーザーを用いた  $\text{SO}_x$  の赤外吸収分光計測」, 電気学会論文誌 A, Vol. 129, No. 11, pp. 809-814 (2009)
- (7) 福地哲生, 「煙道排ガス中  $\text{SO}_x$  計測用赤外レーザー吸収分光装置の開発」, 電気学会計測研究会資料 IM-10-028 (2010)