

宇宙航空研究開発機構研究開発資料

JAXA Research and Development Memorandum

半導体レーザーを用いたガスタービン排気ジェット中の NO/NO₂ 同時測定装置の研究開発

— 半導体レーザーを用いたNO/NO₂ ガス同時測定装置 —

朱 玉秀, 山田 秀志, 林 茂

2005年10月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

半導体レーザーを用いたガスタービン排気ジェット中の NO/NO₂同時測定装置の研究開発

—半導体レーザーを用いた NO/NO₂ガス同時測定装置—*1

朱 玉秀*2 山田 秀志*2 林 茂*2

Development of a Laser Absorption NO/NO₂ Measuring System for Gas Turbine Exhaust Jets

Y. Zhu H. Yamada S. Hayashi

ABSTRACT

To protect the local air quality and the global atmosphere, the emission of the trace species including nitric oxides (NO and NO₂) from the stationary gas turbines is regulated by the local governments, and the emissions from aircraft are requested to meet the standards set by the International Civil Aviation Organization. In-situ measurements of such species are needed not only to develop advanced the low-emission combustion technologies but also to provide the data required for the sound assessment of the emission's effects on the emissions on the environment.

We have been developing a laser absorption system that can determine NO and NO₂ concentrations simultaneously in the exhaust from the aero gas turbines. An optically isolated near-infrared diode laser operating near 1.8 micrometers is used to detect NO while a visible tunable diode laser operating near 676 nanometers is used for NO₂.

The system's sensitivity at the elevated temperatures was determined for the trial gas mixtures at 500_K in a heated optical cell with a straight 0.5 m optical path. Sensitivities of 30 ppm-m and 3 ppm-m have been demonstrated for NO and NO₂, respectively, at the typical gas turbine exhaust temperature of 500_K. Experiments in the simulated exhaust flows have proven that CO₂ and H₂O vapor - both major combustion products - do not show interfere with the NO or NO₂ measurements.

1. はじめに

航空輸送(人-km)は1990年から2050年の間、年率約3.1%で成長すると試算され、燃料消費量は効率の向上を受けるとして年率1.7%程度の増加が予測されている【1,2】。この予測によると2050年の燃料消費は1990年の2.7倍となり、航空排気は高高度で排出されることもあって、近い将来地球大気に対する影響が無視できなくなるであろう。地球全体への影響という観点からも、現在の規制対象となっている物質のなかで排出総量が最も多く、その影響が大きいと予想されるNO_x(窒素酸化物)の削減が重要である。このような状況から、これまでも国際民間航空機構(ICA)の排出基準は1986年対比20%減のNO_xに対し、1999年3月にNO_x

排出基準を現行より更に16%減と2回にわたり強化された。現在の空港およびその周辺の大気保全を目的とした離着陸の排出規制とは別に、上昇時や巡航時の排出削減を目的とする新たな規制の導入が必要であるという主張もされている。現在ICA)の基準への適合は、地上でのアイドル、アプローチ、離陸からなるモード運転での総排出量によって判定される。巡航時の排出量の評価は、その状態での大気温度、圧力を模擬したエンジン高空性能試験装置を用いた排出試験によるのが現実的で最も信頼できる。しかし、このような排出試験において非接触的で迅速なNO_x計測技術はまだ確立されていないので、ここで著者らは吸収理論に基づいて半導体レーザーを用いてNO・NO₂(一酸化窒

*1 平成17年10月1日受付 (received 1 October, 2005)

*2 航空プログラムグループ環境適応エンジンチーム (Clean Engine Team, Aviation Program Group)

素・二酸化窒素)の同時測定技術の開発を進めてきた。この技術が確立されれば、小型軽量化によって航空機搭載可能なエンジンモニタリング装置への発展や、現在の汎用燃焼ガス分析装置の検出部として使われることが期待される。また、従来のプローブによる燃焼ガスの採取では内部でNOからNO₂の変換が起きるという問題が指摘されており【3】、その定量的評価の手段としても有効である。ここでは、その技術の開発において、試作した測定装置の構成と実際標準ガスを用いた計測試験の結果について報告する。

2. 測定装置の構成

2.1 測定原理

著者らは近赤外分光吸収理論に基づいてNO・NO₂同時測定技術の開発を進めてきた。近赤外分光法の吸収原理は、物質にある波長域の光を照射すると、その物質の分子は特定の波長 λ の光が吸収され、低いエネルギー状態(始状態)から高いエネルギー状態(終状態)に遷移する。それによって分子の吸収スペクトルの観測ができる。そのスペクトルを測定するといくつかの吸収極大の波長、強度、及び線幅によって特徴づけられるバンド(吸収ライン)が分かる。ランベルトーベール法則はその吸収ラインの強度の実験的尺度を与える。ランベルトーベールの法則では下記の式(1)示したように光の強度が指数関数的に減衰する。

$$I_v = I_{0,v} \exp[-S(T, \nu_0) \times g(\nu, \nu_0, T, p) \times N \times l] \quad (1)$$

I_v : 振動数 ν の光が計測対象成分の厚さ l [cm]を通過し、吸収された透過光の強度；

$I_{0,v}$: 振動数 ν の入射光の初期強度；

$S(T, \nu_0)$ [cm⁻¹/(molecule/cm²)] : 温度 T 及び振動数 ν_0 [cm⁻¹]における吸収ライン強度；

$g(\nu, \nu_0, T, p)$: 圧力 p における吸収ラインの形状関数 ($\int g(\nu, \nu_0, T, p) d\nu = 1$)；

N [cm⁻³] : 吸収成分の濃度(数密度)。

ここで、

$$\alpha(\nu_0, T, p) = S(T, \nu_0) \times g(\nu_0, T, p) \times N(T, p) \times l \quad (2)$$

指数 $\alpha(\nu_0, T, p)$ は温度 T , 圧力 p , における振動数 ν_0 の光のピーク吸光度である。

ゆえに、

$$\varepsilon(\nu) = S(T) \times g(\nu, \nu_0, T, p) \quad (3)$$

(2)式では、比例定数 $\varepsilon(\nu)$ は波長吸光度がガスの濃

度 N と光路長 l に比例し、その特定の波長における吸収の強さを表す尺度で、モル吸収係数と呼ばれる。その波長変化を吸収スペクトルと言い、 $\varepsilon(\nu)$ を吸収ラインの範囲で積分した積分吸収係数 B

$$B = \int \varepsilon(\nu) d\nu = \int S(T) \times g(\nu, \nu_0, T, p) d\nu \quad (4)$$

を定義する。これによって、吸収ラインの強度を表すことができる。

モル吸収係数 $\varepsilon(\nu)$ はガス物質固有の値である。従って、一定温度 T と圧力 p の時の $\alpha(\nu)$ と光路長 l がわかっているならば、ガス成分濃度 N を求めることができる。

$$N = \frac{1}{S(T) \times l} \times \int \alpha(\nu) d\nu \quad (5)$$

2.2 測定用の吸収ライン

燃焼ガスにはNO、NO₂、CO₂、CO、H₂O等が含まれていることはよく知られている。NOとNO₂の計測時にそれらのガスとの干渉が起きないことは非常に重要である。そこで、本研究では、HITEMP【4】の名で知られているデータベースを基に測定用の吸収ラインの検討を行った。図1にそのデータベースより算出した波長5555 [cm⁻¹]~5595 [cm⁻¹]の帯域内のNOとH₂Oの吸収スペクトルを示す。縦軸は吸光度、横軸は波長である。この範囲において、5%CO₂の吸光度が約10⁻⁸~10⁻⁹以上と非常に小さいため、グラフに表示していない。赤い色で描かれたラインは水蒸気の吸収スペクトルで、黒い色で描かれたラインはNOの吸収スペクトルである。NOの吸収スペクトル上に1,2,3,4が描かれているラインは水蒸気の吸収スペクトルとの重なりが無く、相対的に他のラインに比べ吸光度の高いスペクトルを示す。既に前節に説明した式(5)により、吸収成分の数密度の測定精度を向上させるためには、NOの吸光度の高い吸収スペクトルの選定が欠かせない事が分かる。従って、本研究では5568.25 [cm⁻¹] (1.8 [μm]) スペクトル2は最も高精度な測定が期待できる吸収スペクトルと考えられる。

図2に波長14500 [cm⁻¹]~15150 [cm⁻¹]の帯域内の水蒸気の吸収スペクトルを示す。特に14750 [cm⁻¹] ~ 14880 [cm⁻¹]のセンター域では、水蒸気の吸収スペクトルは殆ど10⁻⁶以下になっていることが分かる。また、現時点の調査ではこの領域にはCO₂の吸収スペクトルがないことも確認された。一方、14790.49 [cm⁻¹] (0.676 [μm])のスペクトルはNO₂成分を吸収することが可能であるため、本研究には同スペクトルを用いることにした。

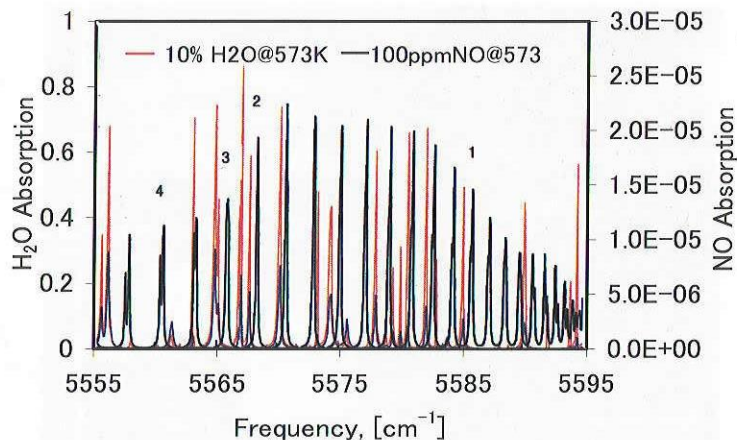


図1 NO,H₂O の近赤外吸収スペクトル

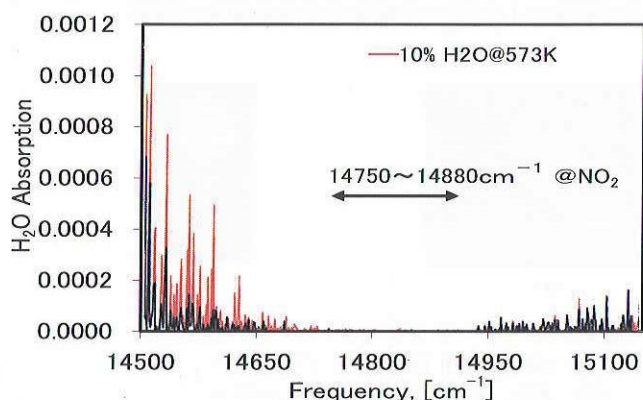


図2 NO₂、H₂O の吸収スペクトル

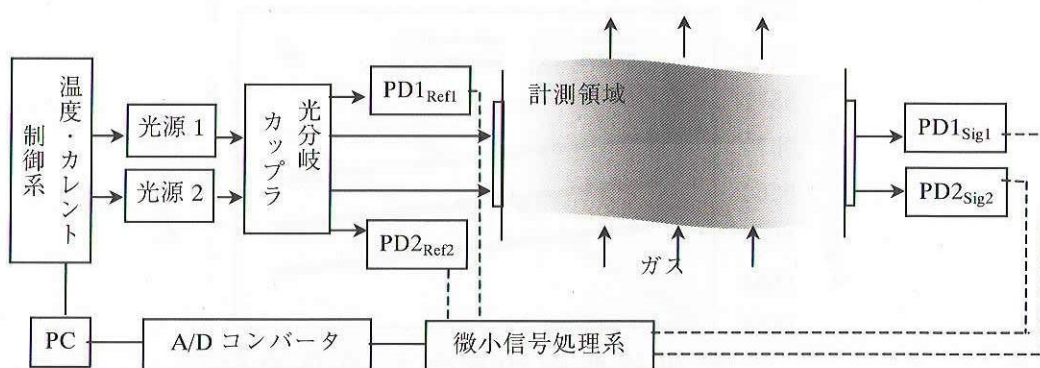


図3 測定装置の構成

2.3 測定装置の構成

図3に、開発した装置の構成を示す。装置は計測用光源、光源の温度・カレント制御用コントローラ、光分岐カップラ、信号検出用センサー、微小信号処理系、ADコンバータ及びコンピュータから構成される。発振されたレーザー光1と2は光分岐カップラにより計測用光源および参照用光源の各2本に分岐され、それぞれの計測領域及びリファレンス領域を通過した後に、PINフォトダイオードPD1_{Sig}、PD2_{Sig}、PD1_{Ref}及びPD2_{Ref}

で検出される。検出された信号は微小信号処理系で差動増幅されることにより、レーザー出力変動やノイズ等の影響を除去し、S/N比の高い吸収測定が可能になる。最終的に、ADコンバータによりコンピュータ上に計測結果を表示する。図4にレーザー発振部及び信号処理部の写真を示す。

2.3.1 測定用レーザー光源

NOの計測用光源は、温度調節を行えるペルチェ素子を内蔵した分布帰還型DFB (Distributed Feedback)

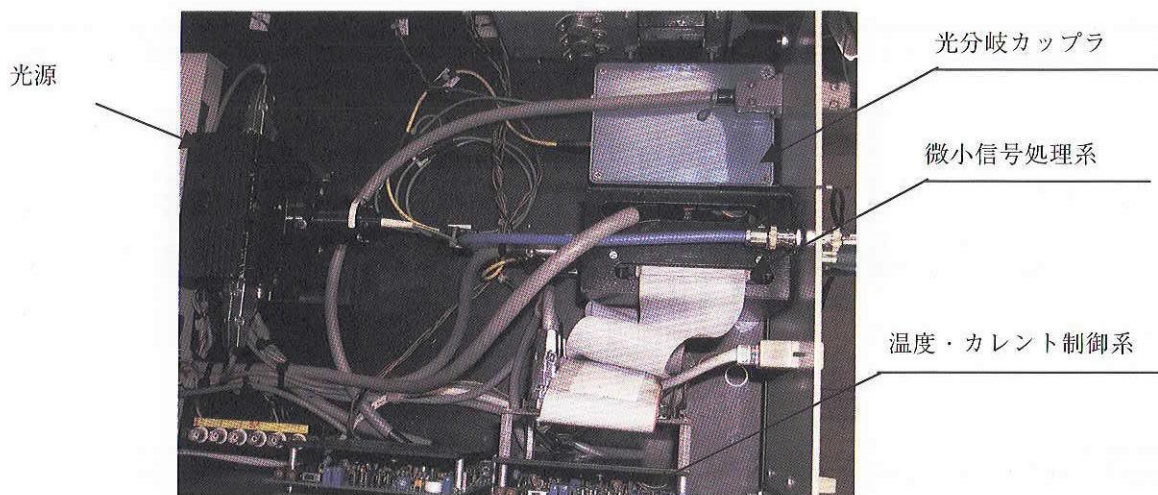


図4 測定装置のレーザー発振及び信号処理部の写真

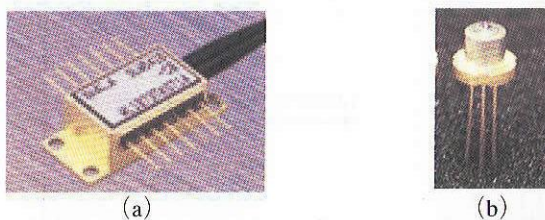


図5 レーザーモジュール

- (a) NO 計測用 DFB タイプレーザー
(b) NO₂ 計測用 FP タイプレーザー

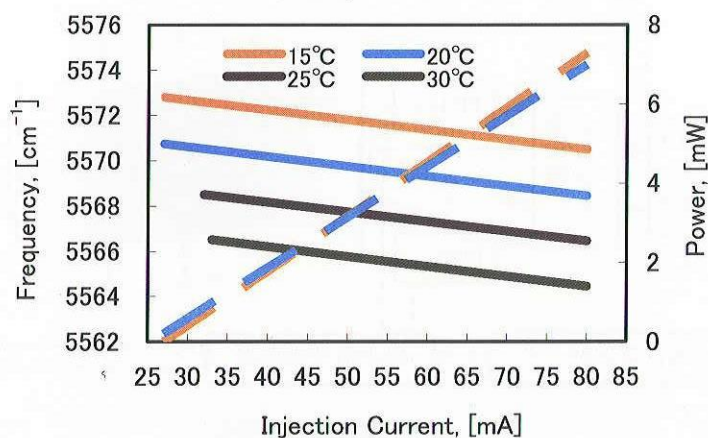


図6 NO 測定用レーザーの特性

タイプ (図5 (a))、波長 $5568.25 [\text{cm}^{-1}]$ ($1.8 [\mu\text{m}]$) と NO₂ の計測用光源は FP (Fabry-Perot) タイプのファブリ・ペロー半導体レーザーモジュール (図5(b))、波長 $14790.49 [\text{cm}^{-1}]$ ($0.676 [\mu\text{m}]$) である。

図6に、図5(a)の DFB タイプレーザーの温度、インジェクションカレント、発振波長と出力の特徴を示す。このタイプのレーザー発振波長は発振時のレーザーの温度および発振時に使用した電流の大きさにより決められる。NO を計測する時に用いるレーザーの発

振波長 $5568.25 [\text{cm}^{-1}]$ ($1.8 [\mu\text{m}]$) を見出すには、本装置ではレーザー温度を $22.9 [^\circ\text{C}]$ 設定し、インジェクションカレント走査範囲は $26 [\text{mA}] \sim 80 [\text{mA}]$ である。その時の吸収ライン強度 $S(T)$ は 5.97×10^{-23} である。NO₂ を計測する時に用いる FP タイプのレーザーは、レーザー温度を $30.27 [^\circ\text{C}]$ 設定し、インジェクションカレントは $60.21 [\text{mA}]$ を中心に走査する。そのときの吸収ライン強度 $S(T)$ は不明のため、標準ガスを用いて吸収バンドエリア係数と NO₂ 成分の校正係数を求め

た。ガス温度が 293K の時の両係数はそれぞれ -2.16×10^{18} と -5×10^{14} である。

2.3.2 信号検出センサー

NO の計測用センサーは PD1_{Sig} と PD1_{Ref} が InGaAs の PIN フォトダイオードタイプで、受光面が $\phi 1$ [mm] である。NO₂ の計測用センサーは PD2_{Sig} 及び PD2_{Ref} が Si PIN フォトダイオードタイプで、受光面が 5.8 [mm] ϕ 5.8 [mm] である。両方のセンサーは非冷却タイプで、動作温度がそれぞれ -40 [°C] \sim +80 [°C] と -20 [°C] \sim +60 [°C] である。

2.3.3 光分岐カップラ

光分岐カップラは NO と NO₂ の計測において、それぞれ異なるタイプを用いた。NO 計測ではレーザー波長は近赤外線 5568.25 [cm⁻¹] (1.8 [μ m]) なので、高い透過率の光ファイバーが現時点ではないため、多層または誘導膜、或いは金コートミラーで光を分岐する。NO₂ 計測ではレーザー波長は可視域 14790.49 [cm⁻¹] (0.676 [μ m]) のため、十分な透過率を持つ市販の光ファイバーカップラを用いて、レーザー光を分岐した。

レーザー光はそれぞれ光分岐カップラにより計測用と参照用レーザー光に分けられ、計測領域およびリファレンス領域を通過した後に、PIN フォトダイオード PD1_{Sig}、PD2_{Sig}、PD1_{Ref} 及び PD2_{Ref} でそれぞれの強度が検出される。

2.3.4 微小信号処理系

上記のように NO と NO₂ のレーザーによる光の吸収計測では、吸収信号が極めて小さいため、計測用レーザーの走査によるショットノイズや出力変動の影響の

除去が必要である。そのため、著者らは、微小信号処理系 BRD (Balanced Ratio-metric Detection) を新たに作ることにした。基本原理図を図 7 に示す。トランジスタ Q1 と Q2 のエミッタ同士を接続して、リファレンス信号がデバイダーを形成し、差動増幅することによりリファレンス光電流信号 I_{Ref} が測定信号の検出器出力から引き算される。一方、増幅器 A1 のフィードバックにおける B 点の DC レベルがゼロを保つために増幅器 A2 が分割割り当てを制御し、信号と分割されたリファレンス信号が等しくなる【5】。従って、余分な雑音やレーザー出力の変動は取り消される。

本装置では、上記レーザーの走査速度は 500 [Hz] で、50 回のデータ平均値が 1 データとして出力され、実際測定結果の出力は 10 [Hz] である。

2.4 キャリブレーションシステム

上記 NO・NO₂ 測定装置の感度特性、検出限界、測定精度、再現性等の基本性能を確認するために、図 8 に示す成分ガス供給系、吸収セル (温度、圧力の調整、排気を含む)、光学系のキャリブレーションシステムを用いた。吸収セルは、ステンレス製で、内径は $\phi 38$ [mm]、長さは 500 [mm] である。セル内のガスは図 9(2) に示すベルトヒータによってセルを通して間接加熱され、セル内に挿入された $\phi 0.5$ [mm] の K 熱電対 (図 9(3)) で監視され、温度は制御コントローラ (図 9(1)) で制御される。さらに、真空ポンプおよび開口制御用精密マイクロメータ付バルブによりセル内のガスは抽出され、トランスデューサ圧力計にて圧力を監視する。セルの最高使用温度は 500 [K] である。

本体装置をキャリブレーションするときには、まず標準ガスをセルに流し、その時にセル内のガス温度が設

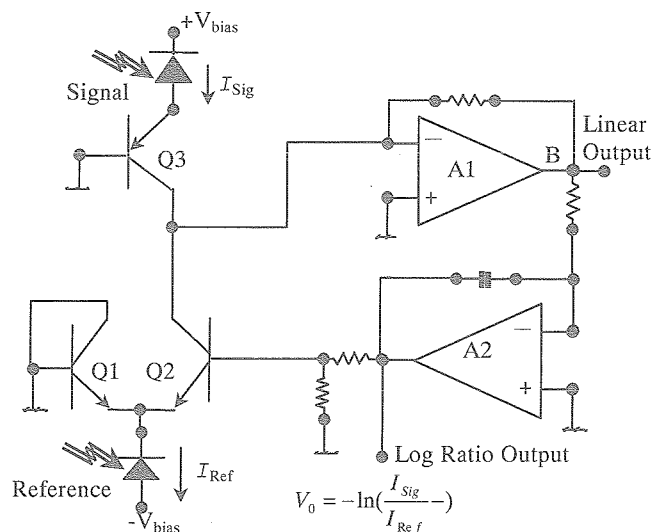


図 7 微小信号処理基本電子回路

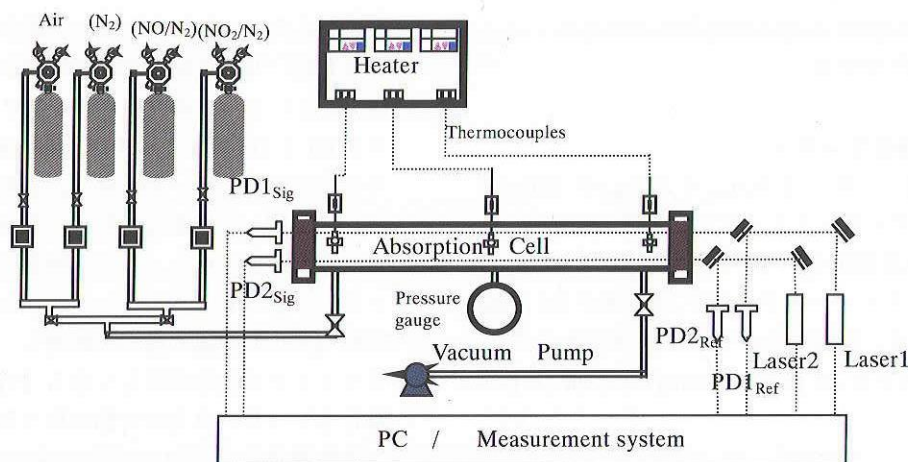


図8 キャリブレーションシステム

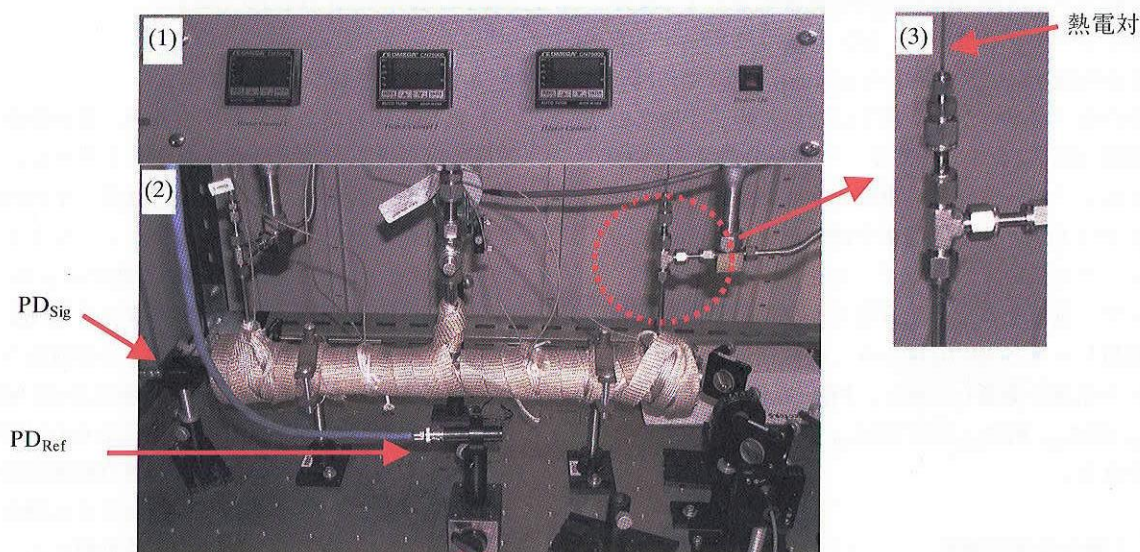


図9 キャリブレーションシステム

- (1) 温度制御コントローラ
- (2) キャリブレーションセル及び基本光学系
- (3) セル中のガス温度を検知する熱電対

表1 5568[cm⁻¹]近辺の幾つかのライン強度

Line	Frequency [cm ⁻¹]	S(296K) [cm ⁻¹ (molecule/cm ²)] (present work)	S(296K) [cm ⁻¹ (molecule/cm ²)] (Mihalcea, et al)
R ₁₁ (8)	5568.3800	2.019 × 10 ⁻²³	2.390 × 10 ⁻²³
R ₂₁ (8)	5568.2874	2.018 × 10 ⁻²³	2.390 × 10 ⁻²³
R ₁₂ (8)	5568.2494	9.714 × 10 ⁻²³	1.393 × 10 ⁻²³
R ₂₂ (8)	5568.2469	9.713 × 10 ⁻²³	1.393 × 10 ⁻²³
Sum		5.979 × 10 ⁻²³	7.565 × 10 ⁻²³

定値になるまで待ちながら、セル内部の絶対圧力を1気圧になるようにガスの注入ポートと抽出ポートにある精密マイクロメータ付きのバルブで調整する。セル内のガスの温度や圧力が予定値になった時に本体装置よりガス濃度の測定を開始する。その時の測定結果は標準ガス濃度と一致するようにシステムキャリブレーション

係数などを調整する。本測定装置では、NO測定する前のシステムキャリブレーション係数はNO吸収ラインのライン強度 $S(T) = 5.97 \times 10^{-23} \text{ [(cm}^{-1}\text{)/(molecule/cm}^2\text{)]}$ とした。その時の積分開始ポイントと終了ポイントはそれぞれ11と96である。そのライン強度は表1に示した幾つのライン強度から校正した結

果である。

NO₂ 測定する前のシステムキャリブレーション係数はNO₂ 吸収ラインの積分吸収係数及びNO₂ 係数の二つがあり、293 [K]の時にそれぞれが $-2.16 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}/\text{V} \cdot \text{cm}]$ と $-5.0 \times 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$ である。その時の積分開始ポイントは24と終了時のポイントは79である。

2.5 制御ソフト及びデータ表示

計測用制御ソフトウェアは、図 10(a)のような初期画面があり、上段はNO₂、下段はNO の測定値のモニターである。図 10(a)の赤ボタンをクリックすると **NO₂ Setup** 図 10(b)の、青のボタンをクリックすると **NO Setup** 図 10(c)のそれぞれのサブメニュー画面が表示される。計測する前に先ず測定する対象ガス状態のパラメータを入力する。図 10(b) と図 10(c)の画面上に赤色

の文字で示された箇所 **Experiment Conditions** に測定場にあるNO₂とNO ガスの温度や圧力、それぞれの測定用光路長を入力する。また、それぞれの左下にある「Laser Power」を On にすると、レーザーがスタートされ、その時に左上にある **Status LEDs** 画面にあるLEDは赤ランプから緑に変わり、レーザーが正常に作動していることを通報している。更にそれぞれのレーザー運転状態関数が両サブ画面の左の下に表示される。デフォルトの値を表 2 に示す。

図 10(b、c)のサブメニュー画面の右側には、ガス濃度の測定結果モニター **NO₂ Density**、**NO Density** (上)、10 [Hz] 頻度の吸収ライン形状モニター **Absorption Lineshape** (中)、センサーPD1_{Sig}、PD2_{Sig}、PD1_{Ref} 及びPD2_{Ref} の出力より微小信号処理系の結果は 50 回の平均値モニター **BRD Linear Signals** (下) に三つのグラフ

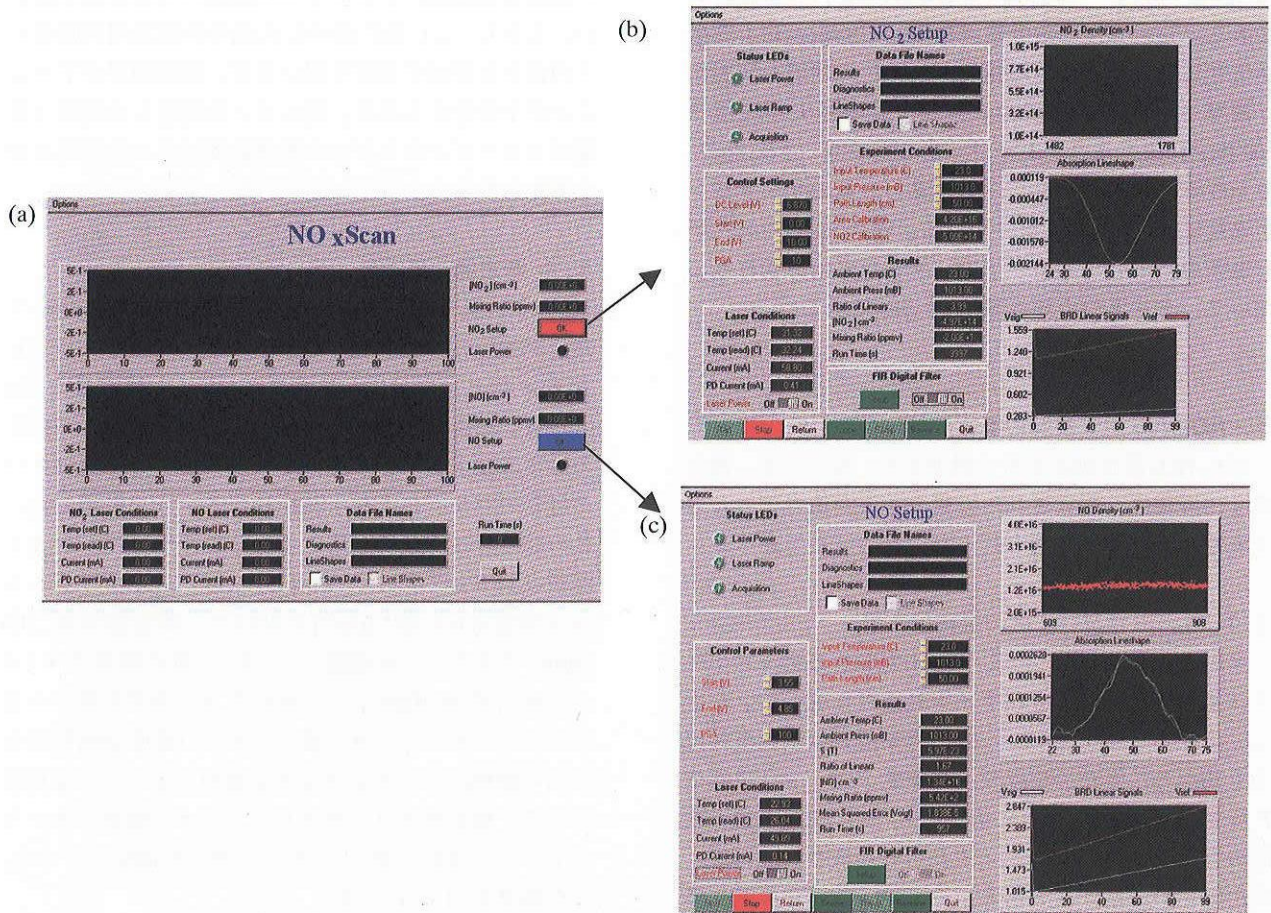


図 10 装置の制御画面

表 2 レーザー運転状態デフォルト値

	Laser 1 (for NO gas)	Laser 2 (for NO ₂ gas)
Laser Temp(set)	22.9 °C	30.27 °C
Laser Temp(read)	22.9±0.2 °C	30.27±0.2 °C
Laser Current	49.93 mA	60.21 mA
Photodiode Current	0.14 mA	0.43 mA

がリアルタイムで表示される。それらの測定結果や、吸収ライン形状、レーザー運転状態等の情報はサブメニュー画面または初期画面上の「Data File Names」の「Save Data」をチェックすれば、リアルタイムの計測データの保存ができる。また、サブメニュー画面の設定や終了したい時に、画面下にある「return」ボタンを押すと初期画面図 10(a)に戻される。その時に、10(b, c)に表示されたレーザー運転状態関数は図 10(a)の下のブロックにリンクされ、それらのデータは 10(a)の画面でも保存ができる。

実際 NO₂ と NO を計測する時にそれぞれのレーザーの走査範囲は図 10(b, c)のサブメニュー画面の左の 2 段目の「Control Settings」と「Control Parameters」でレーザー発振の DC レベル及び走査の開始電圧とエンド電圧の入力によって制御される。デフォルト値は NO₂ が 7.02[V]、0[V]、10.0[V]で、NO が 3.55[V]と 4.85[V]である。レーザーの走査周波数(Laser Sweep)および微小信号処理装置の信号増幅度(PGA)の制御も同画面で調整される。本装置のレーザー走査最大周波数は 500 [Hz]に設定され、レーザーの 1 回走査(1 Sweep)で 100 ポイントのサンプルを採集し、最大サンプリング速度は 50 [KHz]になっている。連続 50 回のレーザー走査の結果の平均値が 1 データとして出力される。従って、データ出力周波数は 10 [Hz]である。

3. NO・NO₂ 測定装置の基本特性

NO、NO₂ 濃度測定装置の感度特性、検出限界、測定精度、再現性、選択された吸収ラインが他のガスとの干渉性などの確認実験を行った。その結果を述べる。

3.1 検出限界及び感度の温度依存性

上記 2.2 節に記述したように HITEMP のデータベースに基づいて最適な吸収ラインの選択を行った。しかし、実際レーザーモジュールの発振波長は制御条件により異なる。また、吸収ライン強度 $S(T, \nu_0)$ は温度 T 及び分子の振動数 ν_0 に依存するため、構築された装置の実際測定時のレーザー波長の有効性や温度特性、検出限界の検証が必要である。そこで、著者らは既知濃度の NO あるいは NO₂ 標準ガスを用いて、2.4 節で述べたキャリブレーションセルを使って上記の検証実験を行った。実験は先ずキャリブレーションセルに既知濃度のガスを充填し、セル内の圧力を常に 1 気圧になるように制御し、セル内のガス温度を常温～500 [K]に変化させ、その時の吸収ライン強度 $S(T)$ と $S(298 [K])$ との強度比を求めることにした。その結果を図 11 と図 12 に示す。●点は実測値で、実線は実測値を用いて

1000 [K]まで累乗近似線を求めた結果を示す。破線は 1 メートル吸収パスのガス成分濃度の検出限界値である。

図 11 と図 12 により、吸収ラインのライン強度 $S(T)$ と $S(298 [K])$ との強度比は温度の上昇につれ低下し、それに対応した検出限界の濃度値は上昇する。単位吸収パスにおける NO 及び NO₂ の検出限界(すなわち検出感度の値)は、常温の時にはそれぞれ 14.5 [ppmv-m] と 1 [ppmv-m]に対して、800 [K]の時にはそれぞれ 30 [ppmv-m]と 3.7 [ppmv-m]である。検出感度の値は測定対象ガス温度の上昇と共に大きくなることが分かる。また、同じ吸収パスの長さにおいて、NO₂ の検出限界は NO のそれより 1 桁高い。実際、空気過剰の連続燃焼である実機ガスタービンエンジンの排気中の NO は通常 30～40 [ppm]であるため、本測定装置を実機計測に応用した場合、1 メートルの吸収パスの計測は難しい。しかし、2.1 節に述べた式(5)中の測定用の吸収パスの長さを伸ばす方法を用いれば、検出限界が下がることが十分考えられる。従って、本開発した装置は実機ガスタービンエンジンの排気計測には十分活用可能と考えられる。

3.2 測定値の再現性

NO と NO₂ の測定装置の応答速度や再現性について、確認実験を行った。先ず、2.4 節で述べたキャリブレーションのセルに NO₂ 標準ガス(メーカ検定値: 106 [ppm])を充填し、298 [K] までに加熱する。セル内の圧力はガス注入ポートと抽出ポートにあるマイクロメータ付きのバルブにより 1 気圧になるように制御した。この時のガス状態に対応するエリアキャリブレーション関数 $-2.16 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}/\text{V} \cdot \text{cm}]$ と NO₂ ガスキャリブレーション関数 $-5.0 \times 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$ を用いて、測定結果は 106 [ppm]であることを確認した。次に、他の標準ガス(メーカ検定値 49.4 [ppm])の NO₂ ガスと空気を同キャリブレーションセルに交互に流し、ガスの温度 298 [K]やセル内の絶対圧力 1 大気圧などは変わらないことを前提として、前記同エリアキャリブレーション関数とキャリブレーション関数を用いて、ガスの濃度の測定を行った。その結果を図 13 に示す。

図 13 は標準ガスと空気の 3 回切り替えの濃度測定値の変化を示す。3 つの濃度ピーク値は 49.35 [ppm]、49.11 [ppm]、48.98 [ppm]で、メーカ検定値 (49.4 [ppm]) に対する絶対誤差は 1.5%以内と小さく、精度が良いことが分かった。また、3 つの濃度ピーク値の相対誤差は 0.4%以下で、良い再現性があることを確認した。更に、標準ガスに切替えてから濃度測定値が最大値(検定値)の 96%になるまでの所要時間は僅か 9 秒(ガス

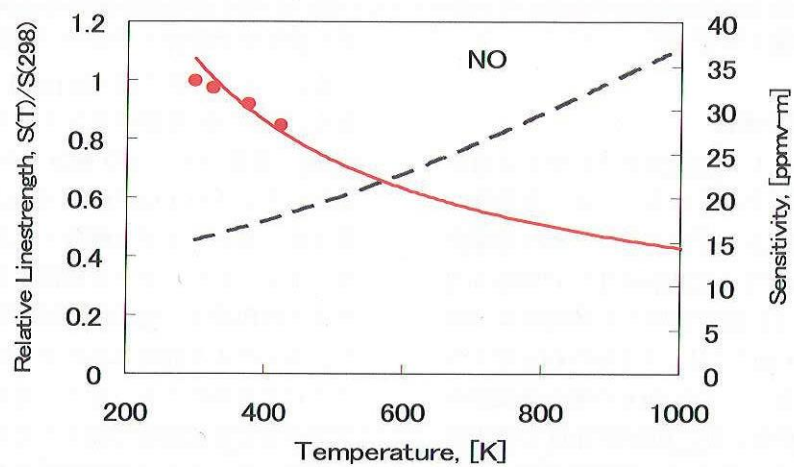


図 11 NO ガス測定の検出限界及び感度の温度特性

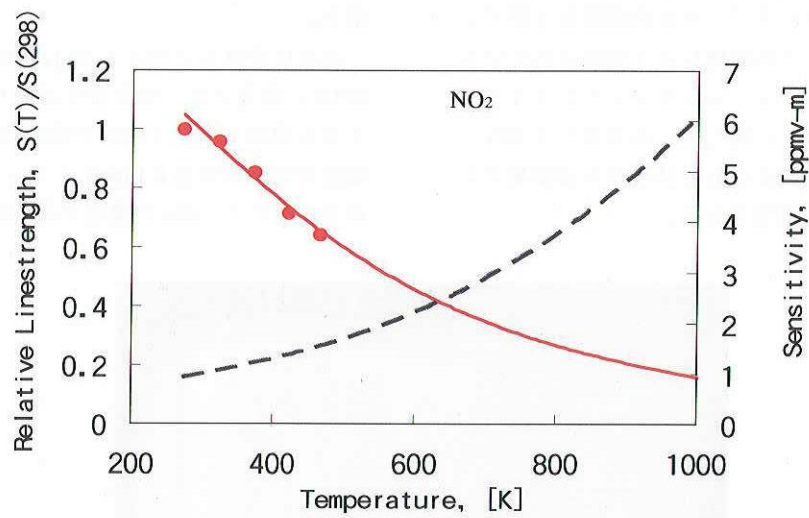


図 12 NO₂ ガス測定の検出限界及び感度の温度特性

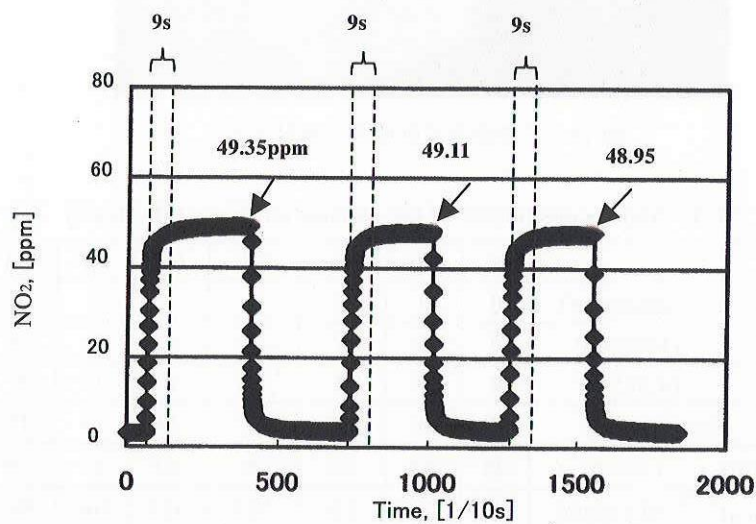


図 13 Reproducibility of NO₂ detection at 298K, 1 atm and 0.5 m path absorption.

交互流し共通配管部の長さは約 0.5 [m]である）で、応答速度の迅速さは期待通りであった。

3.3 CO₂ と H₂O との干渉性

実際ガスタービンエンジンの排気ガスの中では通常数%の CO₂ と H₂O が含まれている。一方、本装置に NO と NO₂成分の測定用レーザーモジュールの発振波長域はそれぞれ 5555[cm⁻¹] ～5595[cm⁻¹]と 17500[cm⁻¹] ～14880[cm⁻¹]である。2.2 節に説明した同領域に 100 [ppm]の NO の吸光度は 10⁻⁵に対して 5%の CO₂ ガスの吸光度 10⁻⁸～10⁻⁹が存在し、また NO₂の場合現段階の調査では CO₂ の吸収がないが、10%の H₂O の吸光度 10⁻⁶ 程度は存在している。さらに、実際計測用の吸収ライン光 5568.25[cm⁻¹](1.8[μ m])と 14790.49[cm⁻¹](0.677[μ m])は、レーザーモジュールの温度およびインジェクションカレントの制御により発振されているので、温度やインジェクションカレントのドリフトの原因で起きた波長ズレに対して、本装置では NO と NO₂を同時測定する時には CO₂ と H₂O の干渉影響がないことの確認が非常に重要である。

図 14 は干渉影響を確認する実験に用いた模擬エンジン排気ガス噴射ノズルで、表面は断熱材で覆われている。ノズルの長さは 400 [mm] で、幅は 10 [mm] である。実験では、窒素バランスの NO ガスの濃度が 2000 [ppm]、窒素バランスの NO₂ ガスの濃度が 106[ppm]、空気バランスの CO₂ の濃度が 4.365%のボンベガスを使った。ボンベとガス噴出ノズルまでのガス通路に、カートリッジヒーターを熱伝体として付け、サーモタットの作用で一定温度に加熱可能な熱交換器を設けた。ボンベより放出されたガスは、加熱器を通過することにより加熱され、また、通過する配管やガス噴射ノズルなどを断熱材で覆うことにより、ガス温度は保たれている。表 3 に干渉実験における各種ガスの切り替え点とガス流量を示す。図 15 にはその実験の結果を示す。

初めに空気ボンベより 20 [l/min] の空気を放出し、293K に設定された加熱器を通過した後、ガス噴射ノズルから噴出する。その時の測定装置の応答が、NO の濃度が理論計算値 0 [ppm] に対して、平均値 42 [ppm] が表示された。NO₂ の濃度が理論計算値 0 [ppm]に對し

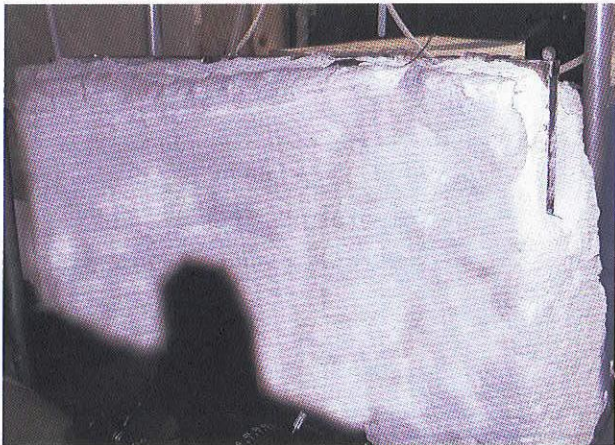


図 14 干渉確認実験用ガス噴射ノズル

表 3 Major constituents of the exhaust jet (Flow rate: l/min)

		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
NO	(2000ppm)	0	0	5	5	5	5	5	0
NO ₂	(106ppm)	0	5	5	5	5	5	0	0
CO ₂	(4.365%)	0	0	0	20	0	0	0	0
Air		20	20	20	0	20	15	15	15
Total flux (l/min)		20	25	30	30	30	25	20	15
Theoretical concentration	NO (ppm)	0	0	333	333	333	400	500	0
	NO ₂ (ppm)	0	21.2	17.6	17.6	17.6	21.2	0	0
Measurement average value	NO (ppm)	45	22	290	290	290	380	450	0
	NO ₂ (ppm)	0	20	18	18	18	20	5	0

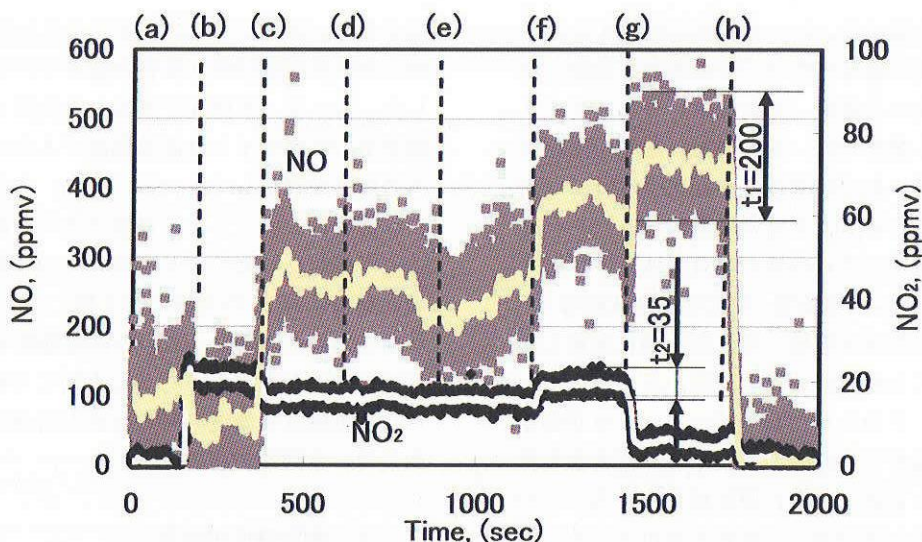


図 15 Examination of interference with CO₂ in NO and NO₂ detection at 293K, 1 atm, and 0.5 m path absorption

て 0 [ppm] が表示された。おおよそ 160 秒後、(b)点では、5 [l/min] の 106 [ppm] NO₂ 標準ガスを加えた後、ガス総流量は 25 [l/min] に達した。その時に測定装置の応答は NO の濃度が理論計算上の 0 [ppm] に対して 22 [ppm] が表示された。NO₂ の濃度は理論計算値 21.2 [ppm] に対して 22 [ppm] が示された。更に 350 秒を経過した時(c)点には、(b)の時の 25 [l/min] ガス総流量に更に 5 [l/min] の 2000 [ppm] NO 標準ガスを加え、ガス総流量は 30 [l/min] となった。その時の測定装置の応答は NO の濃度が理論計算値 333 [ppm] に対して 290 [ppm] が表示され、NO₂ の濃度は理論計算値の 17.6 [ppm] に対して 18 [ppm] が示された。600 秒を通過したところで(d)、初に放出した 20 [l/min] の空気を同流量 CO₂/Air に入れ替えて、測定装置の応答は(c)点の時と同じく、NO の濃度が 290 [ppm]、NO₂ の濃度は 18 [ppm]で、NO や NO₂ ガス濃度の絶対値の変化が認められなかった。また、(e)点では、再び CO₂/Air ガスを同流量空気 20 [l/min] に入れ替えた。安定したところで測定した値は(c)点と殆ど同じであった。(f)点において、20 [l/min] の空気を 15 [l/min] までに減らして、ガス総流量が 30 [l/min] から 25 [l/min] となり、測定装置の応答は NO の濃度が理論計算値の 400 [ppm] に対して 380 [ppm]、NO₂ の濃度は理論計算値の 21.2 [ppm] に対して 20 [ppm] が表示された。(g)点において、ボンベから放出最中の 5 [l/min] の NO₂ 標準ガスを停止させ、ガス総流量が 20 [l/min] までに減らした。その時の測定装置の応答は NO の濃度が理論計算値の 500 [ppm] に対して 450 [ppm]、NO₂ の濃度は理論計算値の 0 に対して 5 [ppm] が表示された。その後(h)点において、更にボン

ベから放出最中の NO ガスも停止させた。その時の測定装置の応答は NO の濃度が理論計算値の 0 [ppm] に対して 0 [ppm]、NO₂ の濃度は理論計算値の 0 [ppm] に対して 0 [ppm] が表示された。

(c)点から(d)点、また(d)点から(e)点での測定結果より、元の 20 [l/min] の空気を 20 [l/min] CO₂/Air ガスに入れ替えても、NO や NO₂ ガスの絶対濃度の測定結果は変わらなかった。このことにより本装置で選択した測定用の吸収ラインには CO₂ ガスの成分の吸収干渉が起きていないことを確認した。また、(g)点では NO₂ の放出を停止しても、(h)点での NO の放出が停止するまで、NO₂ の濃度依然 5 [ppm] が検出されたことより、空気と NO の標準ガスが同時に加熱器に通過した時に、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ のような反応が起きたことが示唆された。従って、(b)点から(g)点までの NO₂ 濃度の測定では、このような $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 反応があった場合、実際 NO₂ の計測値は若干理論計算値より上回るはずなのに対して、両値はほぼ同じであった結果から、空気、NO₂、NO の標準ガスが加熱器を通過した時に $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ と同時に $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ 反応も起きていたことも示唆された。

図 15 の測定結果では、NO や NO₂ ガスの絶対濃度の測定値の平均値は理論計算値に近いものの、変動幅はかなり大きいことが分かった。また、その変動幅は測定結果の絶対濃度値が変わってもほぼ変わらなかったこと、その変動幅は NO₂ ガスよりも NO の方が大きいことも分かった。それについて、以下の二つのことが考えられる。

①レーザービームのステアリング現象が起っている。光は均一な媒質の中では直進するが、異なった媒質の

境界面に入射する時には、レーザー光は伝搬する両媒質中での伝搬速度が異なるため、その境界を通過した後に進行方向は変わる現象（屈折現象）を起こす。また、同一媒質でも密度勾配、温度勾配、速度勾配などによって、レーザー光の伝搬速度が変化する時には光波の進行方向も変わる[6]。本計測に用いられたレーザービームはガス噴出ノズルの傍の空気雰囲気中に置かれ、発振されたビームは空気層、非定常温度変動層（ノズルから噴出されたガス領域）、空気層を順に通過した後、ガス噴出ノズル反対側サイドに置かれた検出センサーに入射する。そのため、レーザービームは空気から、この非定常温度変動層へ、またその非定常温度変動層から空気へと通過する際に屈折現象が起き、そのためにビームの指向性が激しく揺れて検出センサーの受光面から外れ、計測装置の応答値は大きく振れてしまった。

②NO ガス検出用センサーの受光面積 $\phi 1$ [mm]は、NO₂ ガス検出用センサー受光面積 5.8 [mm] $\phi 5.8$ [mm] よりかなり小さかったため、揺れたレーザービームは NO ガス検出用センサーから外れる確率が大きいため、測定結果の変動幅も NO の方が大きくなったと考えられる。

ガス通路上のガス加熱器の温度を更に上げて、473K にした時も上記同様な実験も行った。その結果を図 16 に示す。始めに 1[l/min]の空気と 3[l/min] の NO 標準ガスを放出し、100 秒の内に、何回も 1[l/min]空気を 1[l/min]CO₂/Air ガスに入れ替え、NO の絶対濃度の変化を観察した。100 秒後、NO ガスを 1[l/min]の NO₂ の標準ガスに入れ替えて、3[l/min]の空気と 3[l/min]の CO₂/Air ガスと交互に流して、NO₂ の絶対濃度の変化の有無を確認した。図 16 はその実験の記

録であり、空気に CO₂/Air ガスに入れ替えても NO と NO₂ の絶対濃度は何も変化が起きていないことを確認した。従って、本研究で開発した装置では選択された測定用の吸収ラインは高温燃焼ガス中に大量の CO₂ ガスの成分が存在しても、NO と NO₂ の絶対濃度の測定には影響のないことと、燃焼ガスの計測に適していることが確認された。一方、図 16 の 473K の時の測定値の変動幅は図 15 の常温の時と同じく、かなり大きく振れていたことが分かった。その変動幅も NO₂ ガスよりも NO の方が大きかったことも同じであった。このような変動幅は低濃度の時の正確な計測が不可能となり、改良すべき問題である。

3. 4 測定精度の改良

図 15 と図 16 に示した NO、NO₂ 濃度の測定値の平均値は供給した標準ガスの濃度値と近いものの、その変動幅は非常に大きいことが分かった。また、その変動幅は NO₂ ガス測定値よりも NO の方が大きかったことも明らかになった。実際空気過剰の連続燃焼であるガスタービンエンジンの排気中の NO は通常 30-40 [ppm]といわれていることに対して、本装置を実機に応用するには、測定精度の改良が不可欠である。

そこで、著者らは幾つかの方法を検討し、装置の測定精度の改良に最も有効であった方法を以下に述べる。一つ目は、吸収パスを伸ばす方法である。50 [cm]のマルチパスセルを用いて、両凹面ミラーの間に NO 計測用レーザービームを 80 回反射させ、吸収パスは 4050 [cm]までに伸ばし、NO₂ は 12 回反射させ、吸収パスは 650 [cm] までに延ばすことである。従って、測定精度は NO の方が約 100 倍、NO₂ の方が約 16 倍を上げる事を可能にした。二つ目は検出センサーの前に軸外

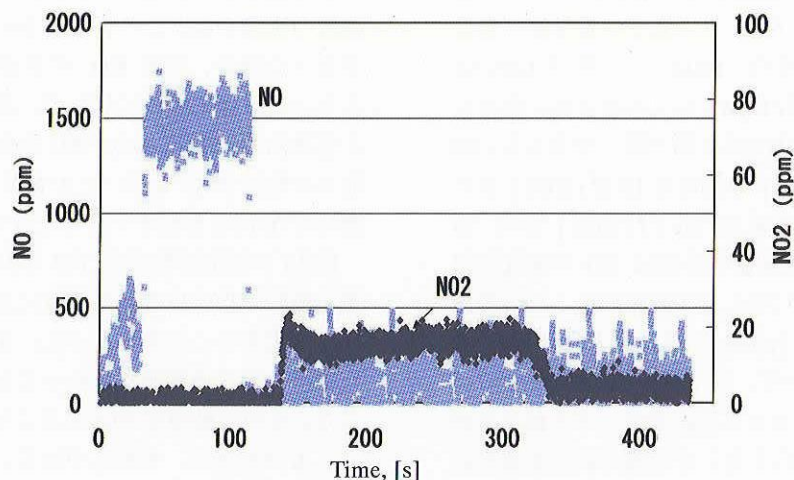


図 16 Examination of interference with CO₂ in NO and NO₂ detection at 473K, 1 atm, and 0.5 m path absorption

す放物面鏡を採用することである。放物面鏡はレーザービームの伝播先を揺れたスポットを集光し、固定焦点位置に集光させ、それによってレーザービームがセンサーから外れる確率は大きく縮小し、測定値の変動幅を最小限に抑えることができた。三つ目はNO測定用センサーの受光面積のやや大きい物を用いることである。今後受光面積 $\phi 1$ [mm]のものを $\phi 3$ [mm]の大きめのものにする予定である。

図17は上記に述べた改良法の1と2を採用して、確認実験に使ったマルチパス光学系原理図である。NOのレーザー光は近赤外線であるため、人間の目では見

えないので、調整する時に同軸の可視光を用いた。図18は、その時のセンサーサイドの写真である。図19はマルチパス光学反射鏡上のレーザービームの軌跡を示している。図19(a)はそのマルチパスセルの設計上のレーザービームポジション、図19(b)は可視光を用いたレーザービームのポジションの配置写真である。

図17のマルチ計測用光学系を用いて、計測精度アップの確認実験を行った。マルチパス光学系の計測領域がかなり広くなり、最大幅5[cm]長さ50[cm]である。そのため、新たな燃焼ガス発生器を作ることにした。図20に燃焼ガス噴出ノズルを、図21に燃焼ガスを供

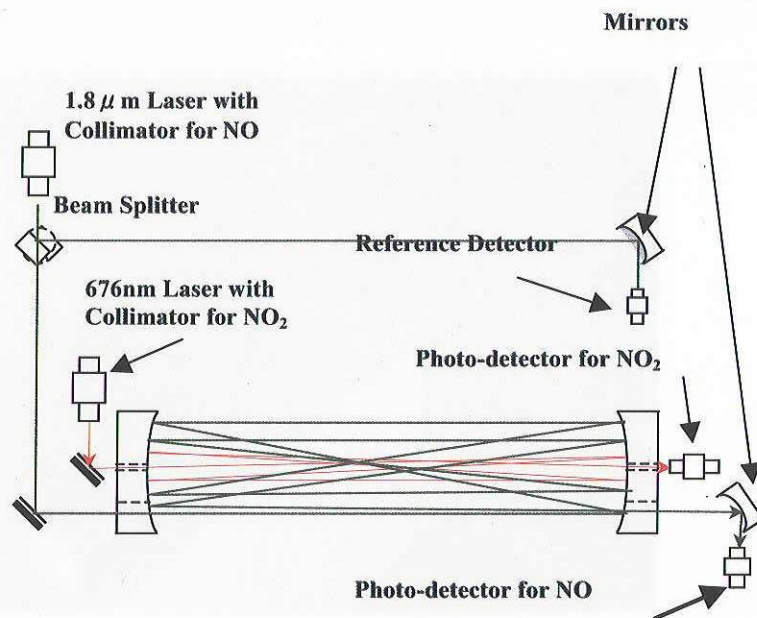


図17 Typical optical multi-pass set-up

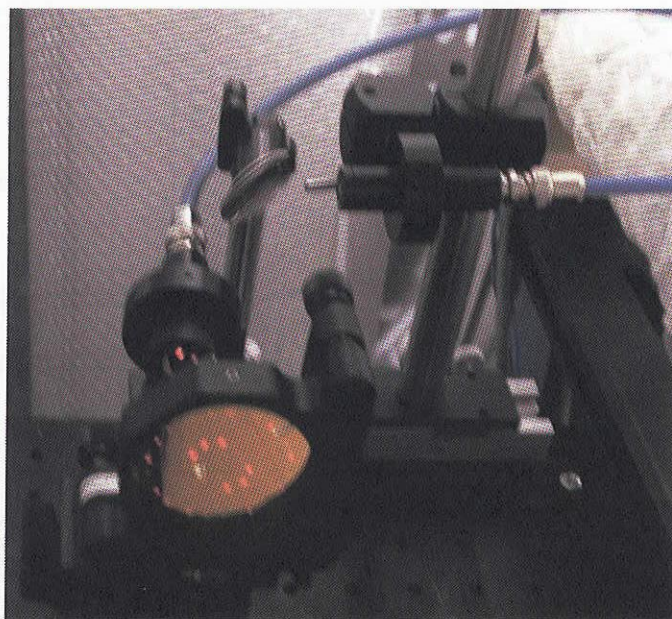


図18 マルチパスセル写真

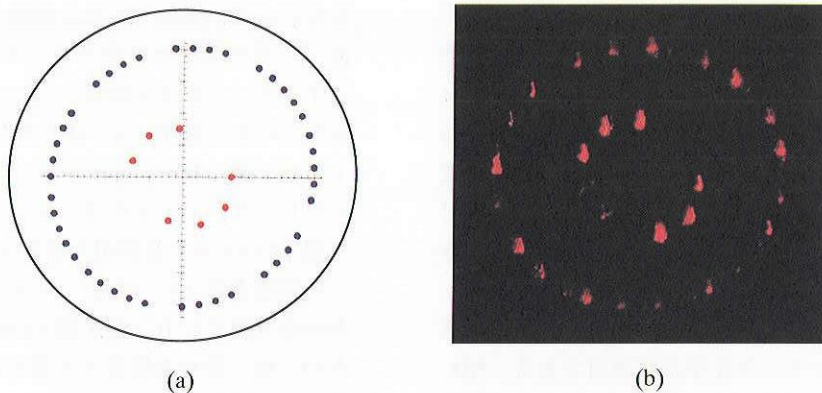


図 19 マルチパスミラー上のレーザー反射軌跡

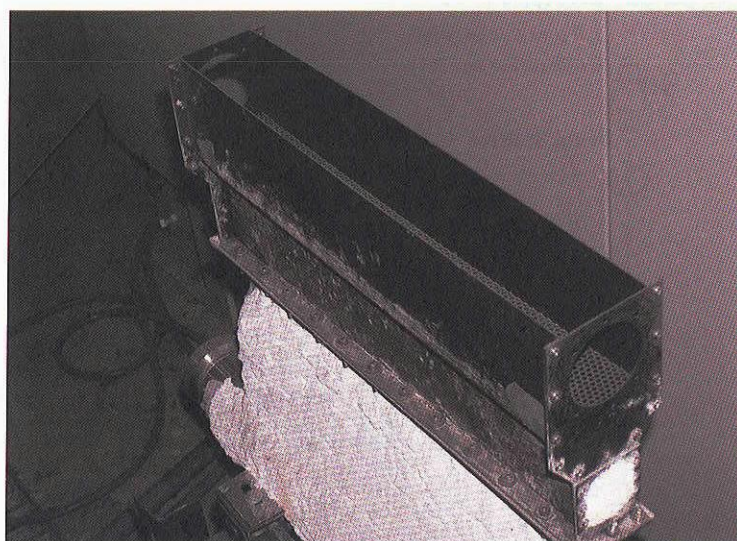


図 20 燃焼ガス発生用ノズル

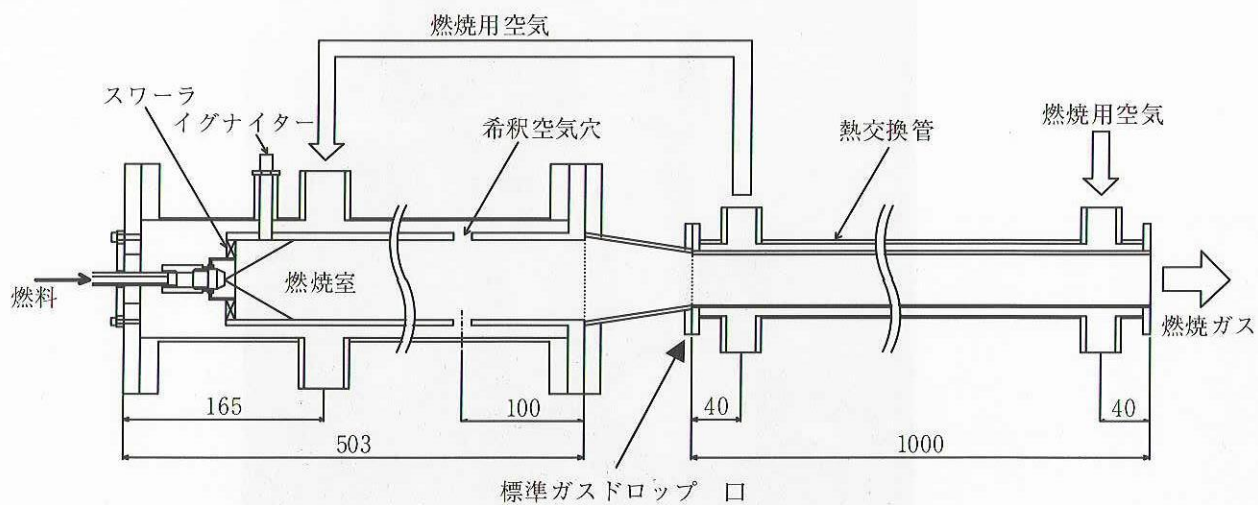


図 21 燃焼ガス発生器の燃焼器と熱交換用ダクト

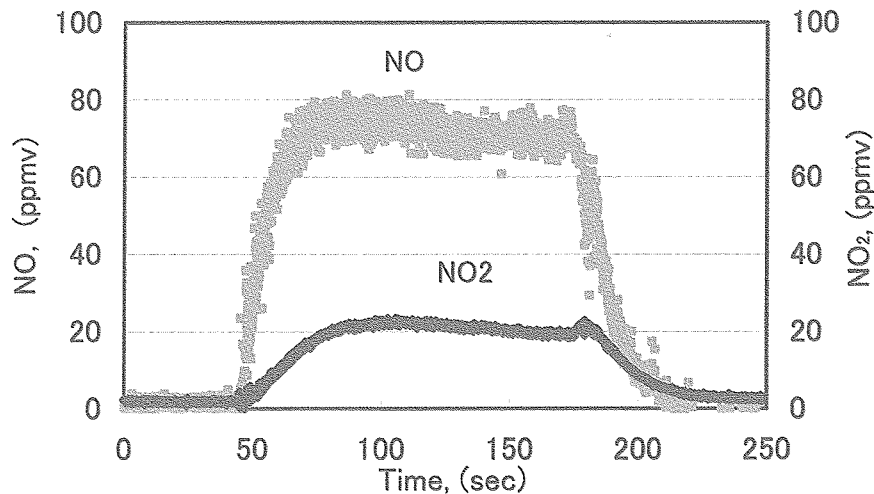


図 22 NO and NO₂ determination with the multi-pass cell having parabola mirrors at 430K, 1 atm, 40.5 m path for NO and 6.5m for NO₂ path absorption.

給するための燃焼器及び熱交換系を示す。燃焼器は外管（ ϕ 94.7mm）、内管（ ϕ 66mm）、スワーラと燃料ノズル（公称流量 1GPH（100psi））から構成される。燃焼用空気はスワーラおよび希釈空気穴（ ϕ 15mm \times 4）の二手に分かれて燃焼室に送られて、灯油燃料と燃焼させる。希釈空気穴から入った希釈空気は熱交換用ダクトを通過する間に燃焼用空気の温度で余熱される。この余熱された希釈空気を使って、ガス噴射ノズルに噴出する燃焼ガスの温度制御を行った。熱交換用ダクトの長さは 1000mm、外管径は ϕ 60mm、内管径は ϕ 42mm である。内管には燃焼ガスを通し、外管には燃焼用空気を流すような仕組みである。

燃焼ガス発生器から発生した燃焼ガスの中では NO と NO₂ の絶対濃度がかなり低いため、マルチパス光学系の確認実験を実施するには、燃焼室から熱交換用ダクトの間に標準 NO と NO₂ ガスを加えた。図 22 はその計測の結果である。

キャリブレーションを行った後に燃焼ガスの測定を開始し、燃焼ガス発生器から僅かの NO と NO₂ を検出され、50 秒を経過した所で約 2000 [ppm] の NO の標準ガスを追加した。その後、直ちに NO の濃度の急上昇が検出された。それと同時に、緩やかに NO₂ 濃度の上昇も検出された。おおよそ 120 秒後に NO の標準ガスの放出を停止すると、直ちに NO の絶対濃度が急カーブで減少した。一方、NO₂ の濃度が緩やかなカーブで減少することが検出された。それらの応答時間は 3.2 節で述べたシングル吸収パスの時と同じ時間オーダーであることが分かった。また、それらの測定値の変動幅は吸収パスがシングルの時より NO が 200[ppm] から約 10[ppm]、NO₂ が 35[ppm] から約 3ppm に大きく減少した。この結果から、多重吸収パスとセンサー前の軸外

シミラーでかなりの計測精度向上の効果が得られた事を確認した。更に、追加した NO ガスが高温状態では、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ のような反応が起きたことが再び確認された。今後検出用センサーの受光面積 ϕ 1mm のものを ϕ 3mm のものに入れ替えれば、もう少し測定値の変動幅が減少すると考えられる。図 22 に示した結果より、NO 及び NO₂ の測定値の変動幅や精度は実用可能なレベルに達したと言える。

4. あとがき

半導体レーザー吸収分光法を用いて非接触で燃焼排気中の NO、NO₂ 濃度の測定を確立するため、加熱セル及び模擬排気発生器によって NO、NO₂ 濃度計測を行い、次のような結論を得た。

- (1) 選定した吸収ラインにおいて、NO 及び NO₂ の検出限界は、常温でそれぞれ 14.5ppmv-m と 1 ppmv-m で、800K ではそれぞれ 30ppmv-m と 3.7ppmv-m までに上昇した。
- (2) 模擬排気を用いて CO₂ の干渉の影響がないことを確認した。
- (3) 対象成分濃度の測定値の再現性は良く、検定値に対する絶対誤差も 0.7% 以内と小さかった。
- (4) レーザービームの空間揺れに強く関連する現象（ビームステアリングという）の発生により生じた測定値の時間変動を放物面鏡の使用によって抑えた。

References

参考文献

- [1] Aviation and Global Atmosphere, IPCC Special Report,

Cambridge Univ. Press, 1999

- [2] 林茂, 平成 12 年度航空安全・環境適合技術研究に関する研究報告集, 航空宇宙技術研究所(2000), 41-44.
- [3] Effects of Probing Conditions on NO₂/NO_x Ratios, Hori Morio, Combustion Science and Technology, Vol.23, pp 131-133, 1980.
- [4] Rothman, L.S., HITRAN-JavaHAWKS, Ontar Corporation (2003)
Hori, M., Combust. Sci. Tech., 23 (1980), 133-133.
- [5] Shot Noise Limited Optical Measurements at Base-band with Noisy Lasers, Philip C. D. Hobbs, SPIE, The international Society for Optical Engineering, Proceedings Vol.1376, pp 216-221, 1990.
- [6] Chu, B., Laser Light Scattering, 169 (1974).

宇宙航空研究開発機構研究開発資料 JAXA-RM-05-002

発行 平成 17 年 10 月 1 日

編集・発行 宇宙航空研究開発機構

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1

URL: <http://www.jaxa.jp/>

印刷・製本 弘久写真工業（株）

本書及び内容についてのお問い合わせは、下記にお願いいたします。

宇宙航空研究開発機構 情報システム部 研究開発情報センター

〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1

TEL: 029-868-2079 FAX: 029-868-2956

© 2005 宇宙航空研究開発機構

※ 本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等加工することを禁じます。



宇宙航空研究開発機構
Japan Aerospace Exploration Agency