

研 究 期 報

No. 102

平成 27 年 6 月

四 国 電 力 株 式 会 社
株 式 会 社 四 国 総 合 研 究 所

研究期報 102号 目次

| | |
|---|----|
| 排水中のヒドロキシルアミノトリスルホン酸(HATS)の 定量分析および除去方法 | 1 |
| Quantitative analysis method for hydroxylamine-trisulfonic acid in wastewater and its removal method | |
| ヒドラジン無注入による給水処理法[AVT(O)]の適用性評価研究（第5報） －HRSGにおける新給水処理法のテストピースによる 耐食性評価結果について－ | 7 |
| Study on Applicability of Oxidative All-Volatile Treatment (AVT(O)) without Hydrazine to Boiler Feedwater (V) - Evaluation of AVT(O) application to heat recovery steam generators (HRSGs) using corrosion test- | |
| 省エネ型大気保全設備の開発..... | 13 |
| Development of energy-saving type air quality protection equipment | |
| 紫外吸収分光法を用いた高温ガス濃度計測装置の開発 | 19 |
| Development of high temperature gas concentration measurement system by ultraviolet absorption spectroscopy | |

排水中のヒドロキシルアミノトリスルホン酸(HATS)の定量分析および除去方法

目 的

これまでに脱硫排水中の COD 量の予測を行うために、ヒドロキシルアミン態化合物に含まれる窒素化合物(HA-N)を定量できる測定手法を検討してきた。今回、ヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS の測定手法を検証するとともに、イオン交換樹脂を用いた HATS の除去方法を検討した。

主な成果

1. HATS の定量

図 1 に示した HA-N の分析方法を用いて、HATS の標準液での定量分析を行った結果、信頼性の高い分析結果が得られた。また、脱硫排水に HATS を添加した場合も同様に分析を行った結果、HA-N の定量は可能であることが分かった。

2. イオン交換樹脂での HATS 除去試験

HATS 溶液を COD 吸着塔に用いられる R-Cl 型にした陰イオン交換樹脂に通水し、除去試験を行った。通水後の溶液中の HA-N は定量下限以下であり、イオン交換樹脂にて HATS を効率的に除去できることが確認できた。

[HATS を加水分解にてヒドロキシルアミンとする]

488.5 mg/L HATS 標準液 : 20 ml

↓ ← 10% H₂SO₄ : 20 ml

120°C、2hr

↓

100ml にメスアップ・・・検液

[ヒドロキシルアミンをヨウ素で NO₂⁻にして定量]

検液を分取

↓ ← H₂O
↓ ← NaOH

pH≒7

↓

20 ml にメスアップ後、混合

↓ ← NO₂ 標準添加 0-10 μg (標準添加法にて濃度を求めるため)
↓ ← スルファニル酸溶液 a) 0.25 ml
↓ ← ヨウ素溶液 b) 0.5 ml

混合、35°Cで30分間静置

↓

Sep-Pak C₁₈ カートリッジ d) に通水

↓ ← ナフチルエチレンジアミン溶液 e) 0.5 ml
↓ ← H₂O

25 ml にメスアップ後、混合・20分間静置

↓

吸光光度測定 : λ=545 nm

- a) スルファニル酸 1.05 g, 酢酸ナトリウム 0.68 g を計り取り、酢酸 30ml および H₂O 60 ml にて加熱溶解後、H₂O で 100 ml に定量。
b) ヨウ素 0.0181 g を酢酸 25 ml に溶解。
c) N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g を H₂O に溶解し、200 ml に定量。
d) 2 mol/L の HCl 5 ml で洗浄後、H₂O 5 ml を通水し、メタノール 5 ml でコンディショニングを行い、使用前に H₂O 5 ml と Air 2 ml を通した。

図 1 HA-N としての定量分析フロー

| | |
|--------|--|
| 研究担当者 | 平賀由起, 難波正徳, 重本直也 (化学バイオ技術部) |
| キーワード | 排水, ヒドロキシルアミン態化合物, ヒドロキシルアミントリスルホン酸 (HATS), N-S 化合物, 定量方法, イオン交換樹脂, 除去方法 |
| 問い合わせ先 | 株式会社四国総合研究所 企画営業部 事業管理課 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp http://www.ssken.co.jp/ |

[無断転載を禁ず]

ヒドラジン無注入による給水処理法【AVT(O)】の適用性評価研究(第5報)
- HRSGにおける新給水処理法のテストピースによる耐食性評価結果について -

目 的

近年、ヒドラジンによる健康影響および流れ加速型腐食(FAC)対策の観点から、コンバインドサイクルプラントの排熱回収ボイラ(HRSG)を中心に電力各社でヒドラジン無注入の給水処理法の導入検討が進められている。本研究では、テストピース耐食試験により、新給水処理法を適用した場合の鋼材の長期耐食性、高 pH 運用による腐食抑制効果ならびに銅合金への影響を評価した。

主な成果

通常運転時の水質レベル(不純物、溶存酸素濃度)が維持できれば、ヒドラジン無注入の給水処理法を適用しても、給水系統(150°C模擬給水)における鋼材の耐食性は長期的にも問題ないことが判った。また、ヒドラジン無注入で高 pH 運用を行えば、鋼材の腐食量は低減し、マグネタイト保護皮膜の結晶成長も促進される傾向が見られ、復水系統(50°C模擬復水)における銅合金の耐食性にも問題ないことが判った。

従って、ヒドラジン無注入で高 pH 運用を適用すれば、復水系統の銅合金に大きな影響を及ぼすことなく、高い FAC 抑制効果が期待できることが判った。

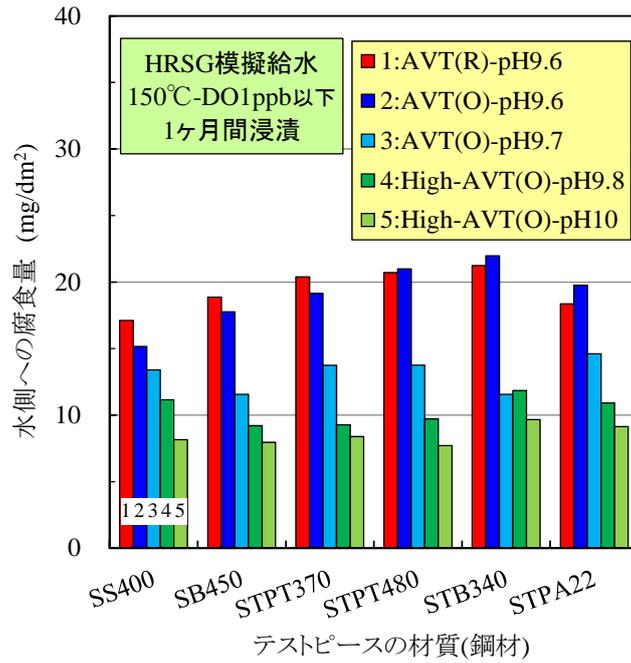


図1 150°C模擬給水中で浸漬した鋼材の腐食量

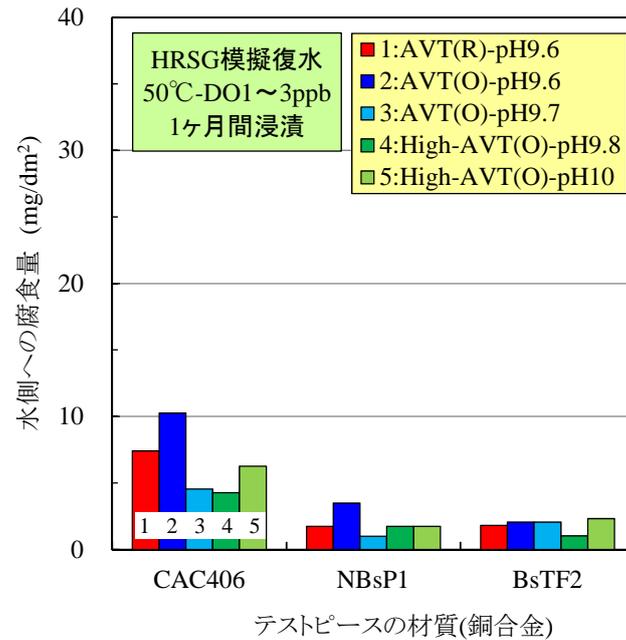


図2 50°C模擬復水中で浸漬した銅合金の腐食量

| | |
|--------|--|
| 研究担当者 | 山地 豪, 難波正徳 (株式会社四国総合研究所 化学バイオ技術部) |
| キーワード | 給水処理法、AVT(O)、ヒドラジン、流れ加速型腐食、排熱回収ボイラ |
| 問い合わせ先 | 株式会社四国総合研究所 企画営業部 事業管理課 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp http://www.ssken.co.jp/ |

[無断転載を禁ず]

省エネ型大気保全整備の開発

目 的

種々の業種で利用される有毒ガスの除害・脱臭に有効な触媒燃焼方式大気保全設備は、排ガスを燃焼処理させるために必要な温度まで触媒を加熱する必要があるが、熱源には多くの場合バーナ式が採用され、電気式では制御性等が優れるものの、電気容量が大きくなるため、小型の処理装置に限られていた。

このため、大型の処理装置にも導入可能な電気容量を抑え省エネ性を高めた電気加熱方式の大気保全設備を開発した。

主な成果

1. 省エネ型加熱方式の検討

空気がなくても加熱できる電気加熱の特長を活用し、これまで捨てられてきた排熱を循環利用する方式について、開発目標の 1/10 試作機を製作し検証した結果、従来機の 1/3 ヒータ容量で同等時間で必要温度まで昇温が行えること、安定した排ガス処理が行えることを確認した。

また、装置温度の異常や圧力異常による変形もなく、安全性に問題ないことを確認した。

2. 省エネ効果の確認

熱源稼働が必要となる「装置立ち上げ工程」および「装置待機状態」について実機で検証した結果、「装置立ち上げ工程」では、必要温度までの昇温所要時間が大幅に短縮され装置立ち上げに係る消費電力量を 90.1kWh(52.7%)削減できる結果であった。

また、「装置待機状態」では、温度維持に要するヒータ電力を 68.3kW(73.4%)削減できる結果であった。

実証試験先の装置稼働状況で評価すると、従来方式に比べ循環加熱方式を用いることで、年間 45,014kWh(64.7%)の消費電力量削減効果が得られることが確認できた。

これにより、電気式装置の競争力が高められたことを確認した。

[開発イメージ]

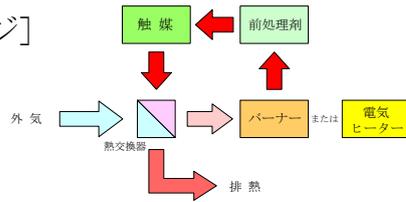


図1 現行システム

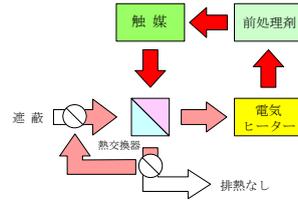


図2 循環加熱システム

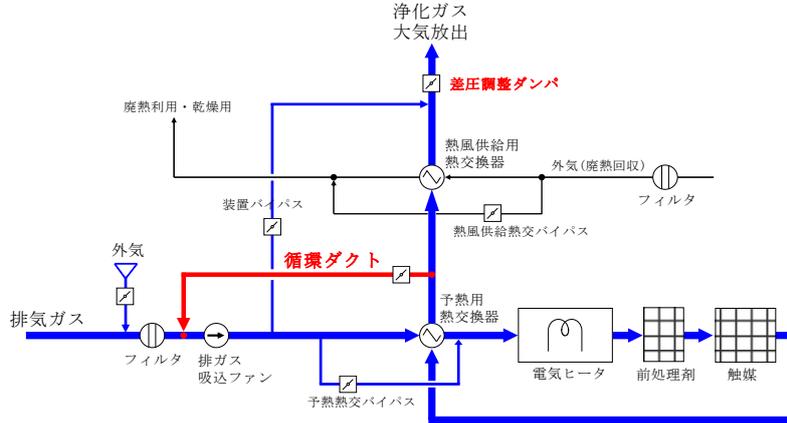


図3 100 N m³/min 実機フロー図

表1 装置立ち上げの年間効果

| | 春季 | | 夏季 | |
|-----------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター消費電力量 | 77.8 kWh | 166.1 kWh | 67.9 kWh | 142.5 kWh |
| 月間立ち上げ回数 | 16 回/月 | | 11 回/月 | |
| 月間消費電力量 | 1,244.8 kWh | 2,657.6 kWh | 746.9 kWh | 1,567.5 kWh |
| 年間月数 | 3 ヶ月 | | 3 ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 3,734.4 kWh | 7,972.8 kWh | 2,240.7 kWh | 4,702.5 kWh |
| | 秋季 | | 冬季 | |
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター消費電力量 | 71.1 kWh | 144.0 kWh | 102.8 kWh | 227.5 kWh |
| 月間立ち上げ回数 | 15 回/月 | | 14 回/月 | |
| 月間消費電力量 | 1,066.5 kWh | 2,160.0 kWh | 1,439.2 kWh | 3,185.0 kWh |
| 年間月数 | 2 ヶ月 | | 4 ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 2,133.0 kWh | 4,320.0 kWh | 5,756.8 kWh | 12,740.0 kWh |
| 年間消費電力量 | 循環加熱方式 | 従来方式 | 差 | |
| | 13,864.9 kWh (46.6%) | 29,735.3 kWh (100.0%) | ▲ 15,870.4 kWh (▲ 53.4%) | |

表2 待機状態の年間効果

| | 春季 | | 夏季 | |
|---------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター電力 | 22.8 kW | 88.0 kW | 24.3 kW | 73.6 kW |
| 月間待機時間 | 39時間28分 | | 36時間46分 | |
| 月間消費電力量 | 899.8 kWh | 3,473.1 kWh | 893.4 kWh | 2,706.0 kWh |
| 年間月数 | 3 ヶ月 | | 3 ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 2,699.5 kWh | 10,419.2 kWh | 2,680.3 kWh | 8,118.1 kWh |
| | 秋季 | | 冬季 | |
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター電力 | 18.9 kW | 99.6 kW | 30.7 kW | 109.0 kW |
| 月間待機時間 | 36時間24分 | | 32時間17分 | |
| 月間消費電力量 | 688.0 kWh | 3,625.4 kWh | 991.1 kWh | 3,518.9 kWh |
| 年間月数 | 2 ヶ月 | | 4 ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 1,375.9 kWh | 7,250.9 kWh | 3,964.4 kWh | 14,075.5 kWh |
| 年間消費電力量 | 循環加熱方式 | 従来方式 | 差 | |
| | 10,720.1 kWh (26.9%) | 39,863.7 kWh (100.0%) | ▲ 29,143.6 kWh (▲ 73.1%) | |

| | |
|--------|--|
| 研究担当者 | 吉田正志 (電気利用技術部) |
| キーワード | 大気保全, 大気保全設備, 大気保全防止法, 触媒燃焼, 触媒燃焼法 循環加熱, 循環加熱方式, 省エネ, 省エネ型, 電気式, 電気加熱方式 |
| 問い合わせ先 | 株式会社四国総合研究所 企画営業部 事業管理課 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp http://www.ssken.co.jp/ |

[無断転載を禁ず]

紫外吸収分光法を用いた高温ガス濃度計測装置の開発

目 的

近年、各種プラント等における合理化・省エネルギー化や、次世代エネルギー利用の推進等に伴い、ガス計測技術の高度化、具体的には装置の小型・低コスト化に加え、高感度化、対象ガス種のマルチ化、応答の高速化などが強く求められている。著者らは、光学的計測原理と各種微細加工技術の融合により、これらの高度化を実現するガスセンサシステムに関する研究開発及び製品化研究を進めてきた。ここでは、紫外吸収分光法に基づく小型光学式マルチガスセンサについて、研究開発の成果及び製品モデルの性能等について報告する。

主な成果

紫外吸収分光法を用いて、高温雰囲気中におけるマルチガス濃度計測を目的とした、小型且つ低コストなガスセンサに関する研究開発を行い、以下の成果を得た。

- (1) 本体寸法 213×125×75mm、重量 1460g、センサチップ寸法 30×67×13mm、重量 52g により構成されるガス濃度計測装置(コスト 50 万円以下)を開発し、既存のガス分析計に対し大幅な小型化、低コスト化を実現した。
- (2) 本装置を用いて、光路長 320mm のセンサチップにより NH₃ 及び SO₂ ガスの検出限界 1ppm 以下が実現可能であることを検証した。
- (3) 室温環境において、SO₂、NO、NO₂による混合ガス濃度計測を行い、それぞれのガス濃度を同時に定量化できることを検証した。
- (4) 200℃の高温環境において混合ガス濃度計測を行い、光送受信が良好に機能すること及び、それぞれのガスを分離して同時に定量化できることを検証した。

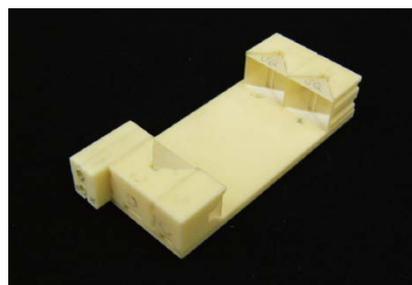
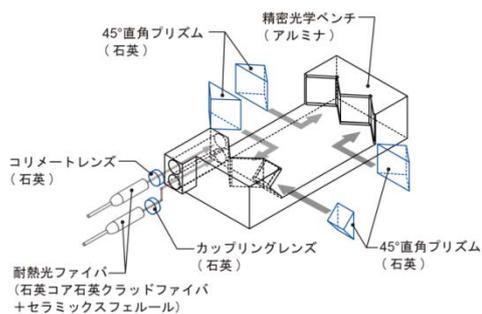


図1 センサチップの構造(左)と外観(右) (光路長 320mm モデル)

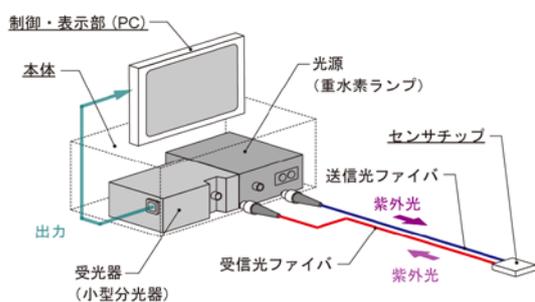


図2 紫外吸収分光法を用いた小型ガス濃度計測装置の構造(左)と外観(右)

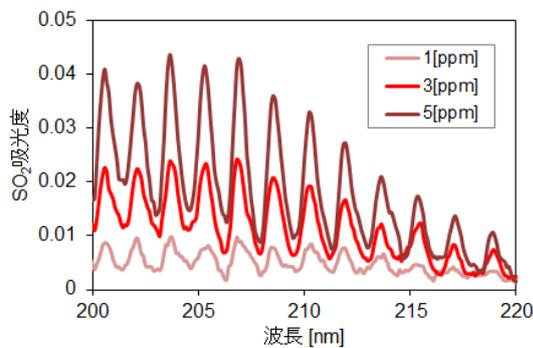
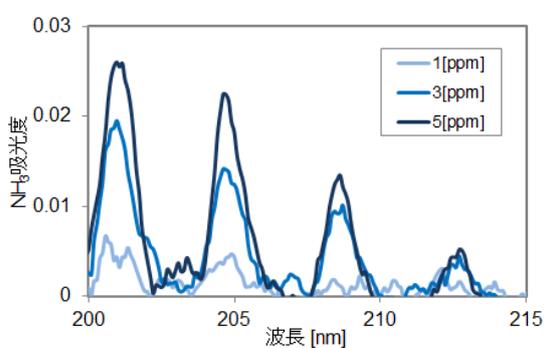


図3 ガス濃度計測結果事例：NH₃(左)，SO₂(右)

| | |
|--------|--|
| 研究担当者 | 朝日一平, 杉本幸代, 二宮英樹 (電子技術部) |
| キーワード | 紫外吸収分光法, ガス濃度計測, 高温ガス, SO _x , NO _x , NH ₃ |
| 問い合わせ先 | 株式会社四国総合研究所 企画営業部 事業管理課 TEL 087-843-8111 (代表) E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp http://www.ssken.co.jp/ |

[無断転載を禁ず]

排水中のヒドロキシルアミントリスルホン酸(HATS)の定量分析および除去方法

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 平賀 由起
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 難波 正徳
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 重本 直也

キーワード： ヒドロキシルアミントリスルホン酸
脱硫排水
イオン交換樹脂

Key Words : Hydroxylamine-trisulfonic acid
Wastewater from flue-gas desulfurizer
Ion-exchange resin

Quantitative analysis method for hydroxylamine-trisulfonic acid in wastewater and its removal method

Shikoku Research Institute, Inc., Department of Chemical and Biological Technologies

Yuki Hiraga, Seitoku Namba and Naoya Shigemoto

Abstract

To estimate the COD amount in wastewater discharged from flue-gas desulfurizer, we have been studied the determination method of nitrogen compounds in the form of hydroxylamine. In the present study, the quantitative analysis method for hydroxylamine-trisulfonic acid (HATS), which is one species of hydroxylamine, was examined and the removal method of HATS from the wastewater was studied using an ion-exchange resin.

By the analysis method, a standard solution of HATS was determined so that the reliable analytical results were obtained. The HATS which was artificially added to the desulfurizer wastewater could be determined without any interference.

The HATS solution was passed through a Cl-type anion exchange resin, which was used for COD adsorption for the desulfurizer wastewater, and the removal performance was examined. The concentration of HATS in the effluent solution was measured by the above analytical method and was under the detection limit. It demonstrates the efficient removal of HATS from the desulfurizer wastewater using the anion exchange resin.

1. はじめに

火力発電所では運転に伴って発生する様々な排水を総合排水処理装置に移送し、適切な処理を行った後、水質汚濁防止法に定められている排水基準や自治体との協定値などを満たした状態で所外に排出している。火力発電所から発生する排水の一つに湿式の排煙脱硫装置から発生する脱硫排水がある。この排水にはヒドロキシルアミン態化合物が含まれることがあり、化学的酸素要求量(chemical oxygen demand, COD)および窒素濃度を上昇させる原因となる場合がある。

ヒドロキシルアミン態化合物は脱硫装置に供給される燃焼後ガスに含まれる硫黄酸化物(SO_x)と窒素酸化物(NO_x)が脱硫吸収液に溶解し、反応することによって生成していると言われている。青田らの報告¹⁾によると、ヒドロキシルアミン態化合物はヒドロキシルアミンの他に 5 種類の化合物が脱硫排水中で生成する可能性があり、石炭火力発電所から発生した排水中にヒドロキシルアミン態化合物の一つであるヒドロキシルアミントリスルホン酸(Hydroxylamine-trisulfonic acid, HATS)が含まれていることを確認していた。この HATS の分析はイオンペアクロマトグラフィー(分析対象のイオンと反対の電荷を有したイオン性物質を添加してイオンペアを形成させ、クロマトグラフィーで分離を行う)を用いて行われていた。

我々はこれまでに脱硫排水中の COD 量の予測を行うために、ヒドロキシルアミン態化合物に含まれる窒素をヒドロキシルアミン態窒素(HA-N)とし、発電所に設置されている分析機器で定量できる方法として、ヒドロキシルアミン態化合物を加水分解によってヒドロキシルアミンに形態を変え、そのヒドロキシルアミンをヨウ素で亜硝酸イオン(NO₂⁻)にして定量を行う方法を報告²⁾している。これまで、ヒドロキシルアミン態化合物はそれぞれ標準物質として入手することが困難であったため、HA-N の分析手法を個別の成分に対して検証を行えなかったが、今回、一般財団法人 電力中央研究所より HATS の標準物質を入手することができたため、HATS を用いて HA-N の分析手法による定量方法の確認、さらにイオン交換樹脂を用いた HATS の除去確認などについて検討を行った。

2. HATS について

ヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS は、図 1 の生成経路に示したように、脱硫吸収液内で亜硫酸水素イオン(HSO₃⁻)と亜硝酸イオン(NO₂⁻)の反応生成物であるヒドロキシルアミン-N, N-ジスルホン酸(Hydroxylamine-N, N-disulfonic acid, HADS)を経由した後に生成し、脱硫吸収液および脱硫排水が中性からアルカリ性である場合、HATS の加水分解は抑制されるため、他のヒドロキシルアミン態化合物に変化せず、HATS の形態を維持すると考えられている。

HATS は 1 分子の中に 1 個の窒素(N)を持ち、COD および窒素濃度の上昇原因物質となることが知られている。1 mmol/L の HATS での COD_{Mn} 濃度は 33–35 mg/L であるという報告³⁾より、HATS 濃度を HA-N 濃度に換算すると、HATS の COD_{Mn} 濃度は HA-N 濃度の 2.3–2.5 倍になる。

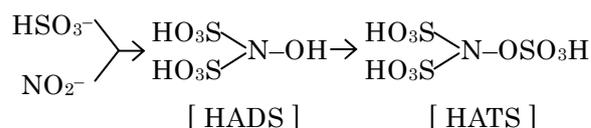


図 1 HATS の生成経路¹⁾

3. 標準液中の HATS を HA-N としての定量検討

3.1 定量方法

(1) HATS 標準液

HATS は青田らによって報告¹⁾されている合成方法で作製され、化学式が O₃SON(SO₃)₂³⁻、分子量は 270.2 である。入手した HATS 標準液の濃度は 488.5 mg/L、pH は 13 であった。

(2) HA-N としての分析方法

HATS 標準液に含まれる窒素(N)を HA-N として定量を行った。定量分析の概略フローを図 2 に示した。まず、HATS に硫酸を添加して加水分解を行うことにより、HATS をヒドロキシルアミン(NH₂OH)にした。この加水分解液は酸性であるため中性に調整した後、ヨウ素で NH₂OH を NO₂⁻に酸化し、ナフチルエチレンジアミンと反応させることによって、吸光光度法により NO₂⁻の定量を行った。この NO₂⁻濃度より、窒素濃度を求め、HA-N 濃度とした。

[HATS を加水分解にてヒドロキシルアミンとする]

488.5 mg/L HATS 標準液 : 20 ml

← 10% H₂SO₄ : 20 ml

120°C、2hr

100ml にメスアップ・・・検液

[ヒドロキシルアミンをヨウ素で NO₂⁻にして定量]

検液を分取

← H₂O
← NaOH

pH ≒ 7

20 ml にメスアップ後、混合

← NO₂ 標準添加 0-10 μg
(標準添加法にて濃度を求めるため)

← スルファニル酸溶液^{a)} 0.25 ml

← ヨウ素溶液^{b)} 0.5 ml

混合、35°C で 30 分間静置

Sep-Pak C₁₈ カートリッジ^{d)} に通水

← ナフチルエチレンジアミン溶液^{c)} 0.5 ml

← H₂O

25 ml にメスアップ後、混合・20 分間静置

吸光光度測定 : λ = 545 nm

a) スルファニル酸 1.05 g, 酢酸ナトリウム 0.68 g を計り取り、酢酸 30ml および H₂O 60 ml にて加熱溶解後、H₂O で 100 ml に定量⁴⁾。

b) ヨウ素 0.0181 g を酢酸 25 ml に溶解⁴⁾。

c) N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g を H₂O に溶解し、200 ml に定量⁴⁾。

d) 2 mol/L の HCl 5 ml で洗浄後、H₂O 5 ml を通水し、メタノール 5 ml でコンディショニングを行い、使用前に H₂O 5 ml と Air 2 ml を通した⁴⁾。

図 2 HA-N としての定量分析フロー

3.2 定量結果および考察

488.5 mg/L HATS 標準液の HA-N 濃度を定量した結果、24.7 mg/L が得られた。488.5 mg/L HATS 標準液の HA-N 濃度の理論値は 25.3 mg/L であり、実測で得られた 24.7 mg/L は理論値の 98 % であることから、これまで脱硫排水の HA-N の分析に用いてきた図 2 の定量分析方法でヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS を定量できることが確認できた。

4. 脱硫排水に HATS を添加した場合の定量確認試験

4.1 確認試験の目的

前項の試験より、HA-N の分析方法にて標準液中の HATS を定量できることが確認できたので、燃料由来の様々な物質が含まれている脱硫排水中に HATS が存在した場合も、前項と同様に定量ができるかどうかの確認を行うこととした。そこで、実際に火力発電所の脱硫装置から発生した排水に HATS 標準溶液を添加し、HA-N の分析を行った。

4.2 試験方法

(1) 脱硫排水

試験に用いた脱硫排水性状を表 1 に示した。実排水から HA-N が検出された脱硫排水であり、pH は中性付近の 7.1 であった。

表 1 試験に用いた脱硫排水の性状

| 成分 | 濃度 (mg/L) | 成分 | 濃度 (mg/L) |
|------|-----------|-----------------|-----------|
| COD | 27.7 | NO ₂ | 3.6 |
| TOC | 3.7 | NO ₃ | 3.6 |
| HA-N | 4.3 | SO ₄ | 1300 |
| Cl | 2400 | NH ₄ | 1.0 |

(2) 試験溶液の調整および定量方法

脱硫排水 50 ml に 488.5 mg/L HATS 標準液を 5 ml 添加した後、10% H₂SO₄ 溶液を 20 ml 加え、加水分解を行い、図 2 に示した方法で HA-N の定量を行った。

4.3 HATS 添加脱硫排水での定量結果および考察

脱硫排水に HATS を添加した溶液で HA-N 濃度を測定すると、脱硫排水に含まれている HA-N 濃度も合わせた測定結果となっているため、脱硫排水に HATS を添加した溶液の測定結果から脱硫排水のみでの測定結果を差し引いて、添加した HATS 標準液の HA-N 濃度を求めた。その結果、添加した HATS 標準液の HA-N 濃度は 23.1 mg/L となり、標準液のみで行った定量結果(24.7 mg/L)に比べ、若干低い値を示した。分析誤差はあるものの、脱硫排水中でも HA-N の分析方法にて HATS の定量は可能であると考えられる。

ただし、排水性状が著しく異なる場合には、妨害がないとは言えない部分もあり、今後、検討を要する場合もあると考えられる。

5. イオン交換樹脂を用いた溶液中の HATS 除去確認試験

5.1 溶液中の N-S 化合物の低減

HATS も含まれるヒドロキシルアミン態化合物は窒素(N)と硫黄(S)を分子内に含有しているため N-S 化合物でもあり、排水中の N-S 化合物の処理は加水分解法、酸化分解法、還元分解法、電気分解法などが報告⁵⁾されている。また、発電所の排水処理設備にはイオン交換樹脂が充填された COD 吸着塔を有する場合もあり、このような COD 吸着塔にて HATS や IDS(イミドジスルホン酸、N-S 化合物の一つ)の除去確認が行われたという報告¹⁾や様々な N-S 化合物が含まれている場合には COD に比べて N-S 化合物は吸着塔からの漏洩が早く始まるという報告⁶⁾もあった。イオン交換樹脂を用いて排水中のヒドロキシルアミン態化合物の吸着除去を行い、樹脂の再生を行った後の再生廃液に高濃度のヒドロキシルアミン態化合物を移行させれば、分解処理を行う排水量を低減できる可能性があると考えられる。

脱硫排水に含まれるヒドロキシルアミン態化合物を HADS や HATS といった化合物毎にイオン交換樹脂に通水し、低減確認を行った例が見当たらなかったため、本報告では HATS 溶液をイオン交換樹脂に通水し、吸着除去の試験を行った。

5.2 除去試験方法

体積目盛付きガラスカラム(内径：7.5 mm)に COD 吸着樹脂として使用されることもあるイオン交換樹脂(ダウエックス MSA-2, II 型強塩基性陰イオン交換樹脂)を隙間がない状態で 15 ml 充填した。このイオン交換樹脂は充填前に NaOH および HCl を通水して R-Cl 型(R：イオン交換樹脂, Resin)に再生したものである。このカラムの上部から通水速度 5 ml/min にて 244 mg/L HATS 標準液を 100 ml 供給し、カラムの下部から流出液(100 ml)を回収した。HATS 標準液の供給後、カラムの上部から H₂O を HATS 標準液と同様に 100 ml 供給し、流出液(100 ml)を回収した。

回収した流出液はそれぞれ 50 ml 分取し、10% H₂SO₄ 溶液を 20 ml 添加後、加水分解を行い、図 2 に示した分析フローにて HA-N の定量を行った。

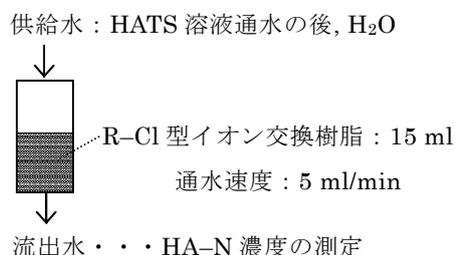


図 3 イオン交換樹脂を用いた除去試験のイメージ図

5.3 除去試験結果および考察

HATS 標準液をイオン交換樹脂の上部から供給し、下部から回収した流出液の pH は 5.3、HA-N 濃度は < 0.05 mg/L、HATS 標準液通水後の H₂O 通水時の流出液中の pH は 4.8、HA-N 濃度は < 0.05 mg/L が得られ、供給した HATS の流出は見られなかった。HATS は O₃SON(SO₃)₂³⁻ の陰イオンであり、用いた R-Cl 型の陰イオン交換樹脂に吸着除去されていると推察される。

これらの結果より、排水中の HATS はイオン交換樹脂で吸着除去が行える可能性があると考えられ、排水中の COD および窒素濃度を低減できる方法の一つになると考えられる。排水中には HATS 以外の陰イオン成分が多く存在するため、これらの成分との共存時の HATS 除去に関する検討は今後、必要であると考えられる。

6. まとめ

脱硫排水中の COD に対するヒドロキシルアミン態化合物の影響を調べるために、吸光光度法を用いた測定手法で HA-N の定量分析の検討を行ってきた。この分析方法にてヒドロキシルアミン態化合物の一つである HATS の標準液での定量分析を行った結果、信頼性の高い分析結果が得られた。また、脱硫排水に HATS を添加した場合も同様に分析を行った結果、HA-N の定量は可能であることが分かった。

HA-N の分析方法にてヒドロキシルアミン態化合物の定量が行える成果を得ることができたので、HATS 溶液を COD 吸着塔に用いられる

R-C1 型陰イオン交換樹脂に通水し、除去試験を行った。その結果、通水後の溶液中の HA-N は定量下限以下であり、イオン交換樹脂にて HATS を効率的に除去できることが確認できた。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株) 火力本部 火力部より委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。また、本研究で使用した HATS の標準物質をご提供いただいた一般財団法人電力中央研究所 環境科学研究所の関係各位にも深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 青田新, 大山聖一, “難処理性 COD 成分としての NS 化合物の管理技術- NS 化合物の合成および分析条件検討、脱硫排水中 NS 化合物の特定-”, 電力中央研究所報告 V14002 (2015)
- 2) 平賀由起, 難波正徳, 重本直也, “石炭火力発電所における脱硫排水中の COD 量の予測手法”, 四国電力・四国総合研究所 研究期報, 101, 61-66 (2014)
- 3) 鶴川直彦, “石灰石膏脱硫法における微量成分の影響に関する研究”, 東北大学博士論文 (1993)
- 4) 福森亮子, 千賀友希子, 奥村稔, 藤永薫, 清家泰, “固相抽出法による環境水中ヒドロキシルアミンの前処理及び前濃縮/吸光光度定量法”, BUNSEKI KAGAKU, **52**, 747-753 (2003)
- 5) 中原敏次, “排水処理技術の歴史(2)”, 火力原子力発電, **62**, 978-900 (2011)
- 6) 木田建次, “排煙脱硝脱硫廃水の処理とその実用化に関する研究”, 大阪大学博士論文, (1981)

ヒドラジン無注入による給水処理法[AVT(O)]の適用性評価研究(第5報)

-HRSGにおける新給水処理法のテストピースによる耐食性評価結果について-

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 山地 豪
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 難波 正徳

キーワード： 給水処理法
AVT(O)
ヒドラジン
流れ加速型腐食
排熱回収ボイラ

Key Words : Feedwater Treatment
All Volatile Treatment (Oxidizing)
Hydrazine
Flow Accelerated Corrosion
Heat Recovery Steam Generators

Study on Applicability of Oxidative All-Volatile Treatment (AVT(O)) without Hydrazine to Boiler Feedwater (V) - Evaluation of AVT(O) application to heat recovery steam generators (HRSGs) using corrosion test-

Shikoku Research Institute, Inc., Department of Chemical and Biological Technologies
Tsuyoshi Yamaji and Seitoku Namba

Abstract

Reductive all volatile treatment (AVT(R)) using hydrazine and ammonia has been applied to feedwater for HRSGs. Although hydrazine is an effective scavenger of oxygen in boiler feedwater, its usage should be reduced because of its toxicity for worker health. Moreover, many HRSGs are affected by flow-accelerated corrosion (FAC). Recently, AVT(O), in which ammonia is added to deaerated feedwater, and High-AVT(O), which is a AVT(O) method maintaining high pH, has been introduced to HRSGs for suppressing FAC.

In the present study, the corrosion tests for materials composed of power plant were immersed in feedwater for several months. AVT(O) and High-AVT(O) methods showed equal to or higher anti-corrosion properties of steel materials at 150°C than that of AVT(R), and showed equal anti-corrosion properties of copper alloys at 50°C.

Therefore, the AVT(O) method has great potential for applying to actual plants without a great reconstruction of the HRSGs facility. High-AVT(O) method showed high performance to suppressing FAC, though this method require a great reconstruction of the facility.

1. はじめに

コンバインドサイクルプラントの排熱回収ボイラ(HRSG)では、従来から給水システムにはアンモニアとヒドラジンを注入する還元性の揮発性物質処理【All Volatile Treatment (Reducing), AVT(R)】、ボイラ水システムにはりん酸塩を注入するりん酸塩処理【Phosphate Treatment, PT】を行っている。

しかし、ヒドラジンは人体に対する健康影響の観点から規制の方向にあり¹⁾、HRSGにおける流れ加速型腐食(Flow Accelerated Corrosion, FAC)対策の観点からも、近年、ヒドラジン無注入によりボイラ給水の還元性を弱める酸化性の揮発性物質処理【All Volatile Treatment (Oxidizing), AVT(O)】や、ヒドラジン無注入で高pH(pH9.8以上)運用する【High-AVT(O)】など、電力各社で新給水処理法の導入検討が進められている^{2)~5)}。

これまでに、我々はこれら新給水処理法の適用性を評価するため、FACが懸念される150℃付近でのテストピース鋼材の耐食試験を行い、ヒドラジン無注入でも短期的には耐食性に問題ないことを明らかにした⁶⁾。

そこで、本研究では、150℃高温水中にテストピース鋼材を数か月間浸漬してヒドラジン無注入による鋼材の長期耐食性を評価するとともに、高pH運用の有効性を評価した。また、復水システムの一部で銅合金を使用するHRSGもあることから、pH条件等が異なる50℃模擬復水を調整して銅合金への影響を評価し、新給水処理法の適用性を耐食試験により総合評価したので報告する。

2. ヒドラジン無注入による長期耐食性評価

2.1 試験方法

テストピース材質と試験条件を表1,2に示した。耐食試験にはHRSGで用いる代表的な7種類のテストピース鋼材(#400表面研磨)を用いた。

耐食試験は、試験装置に実機プラント水(低圧Eco入口水、高圧飽和蒸気、中圧ドラム水)を導入して薬注や脱気処理により所定条件の150℃流動水を調整してテストピースを浸漬した。

新給水処理法を実機適用した場合、ボイラ水中の残留ヒドラジンもゼロとなるため、実機と温度条件は異なるが、模擬ボイラ水も調整して評価を行った。なお、簡易なマグネタイト皮膜付SS400(事前に150℃模擬給水条件で14日浸漬)も作製し、

模擬ボイラ水条件での試験に供した。

表1 試験に供した鋼材のテストピース材質

| 材質 | 化学成分(%) | | | | | | | 規格 |
|---------|---------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|----------------------------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | |
| SS400 | - | - | - | ≦0.050 | ≦0.050 | - | - | 一般構造用圧延鋼材(JIS G3101) |
| SB450 | ≦0.28 | 0.15~0.40 | ≦0.90 | ≦0.030 | ≦0.030 | - | - | ボイラ・圧力容器用炭素鋼鋼板(JIS G 3103) |
| STPT370 | ≦0.25 | 0.10~0.35 | 0.30~0.90 | ≦0.035 | ≦0.035 | - | - | 高温配管用炭素鋼鋼管(JIS G 3456) |
| STPT480 | ≦0.33 | 0.10~0.35 | 0.30~1.00 | ≦0.035 | ≦0.035 | - | - | 高温配管用炭素鋼鋼管(JIS G 3456) |
| STB340 | ≦0.18 | 0.10~0.35 | 0.30~0.60 | ≦0.035 | ≦0.035 | - | - | ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管(JIS G 3461) |
| STB510 | ≦0.25 | 0.10~0.35 | 1.00~1.50 | ≦0.035 | ≦0.035 | - | - | ボイラ・熱交換器用炭素鋼鋼管(JIS G 3461) |
| STPA22 | ≦0.15 | ≦0.50 | 0.30~0.60 | ≦0.035 | ≦0.035 | 0.80~1.25 | 0.45~0.65 | 配管用合金鋼鋼管(JIS G 3458) |

表2 ヒドラジン有無による長期耐食性評価条件

| 水質条件 | | pH (-) | ヒドラジン (ppb) | りん酸 (ppm) | DO (ppb) | 浸漬条件 |
|--------|--------------------|-----------|-------------|-----------|----------|--------------------|
| 模擬給水 | 従来処理【AVT(R)】 | 9.5~9.6 | 20~30 | 不検出 | ≦1 | <水温> 150℃ |
| | ヒドラジンなし【AVT(O)】 | | <2 | 不検出 | | <期間> 30,60,90日間 |
| 模擬ボイラ水 | 従来処理【AVT(R)+PT】 | 10.0~10.2 | 50~75 | 11~16 | ≦1 | <流速> 約0.4mm/s |
| | ヒドラジンなし【AVT(O)+PT】 | | <2 | 12~18 | | |

注) 模擬ボイラ水条件については、マグネタイト皮膜付SS400も作製・評価した。

浸漬後のテストピースは、電子顕微鏡やX線回折装置による表面分析の後、5%塩酸(インヒビター添加)で酸洗して脱スケールし、重量変化から各条件での腐食量を算出した。

なお、高温水への浸漬中にテストピース母材から溶出した鉄イオンは、溶存酸素(DO)と反応して表面にマグネタイト保護皮膜を生成するが、一部は皮膜とならずに水側に溶出して腐食を進展させる。

そこで、他の研究例⁷⁾と同様にテストピースの重量変化から水側への腐食量・腐食速度を算出し、各給水処理法での耐食性を比較評価した。

2.2 試験結果と考察

(1) 150℃模擬給水条件

試験結果の一例として、150℃模擬給水条件に浸漬したSS400とSTPA22の電子顕微鏡写真と皮膜生成量を写真1,図1に示した。また、浸漬中に皮膜とならずに模擬給水中に溶出した腐食量から算出した水側への腐食速度を図2に示した。

150℃模擬給水中に浸漬したテストピースは、

ヒドラジン有無に関わらず、長期的にも孔食は発生せず、いずれの材質においてもマグネタイト微粒子の生成状況や生成量、長期浸漬中の水側への腐食速度に大きな違いは無かった。

従って、ヒドラジン無注入の給水処理法を適用しても、給水条件における鋼材の長期的な耐食性に全く問題ないことが判った。

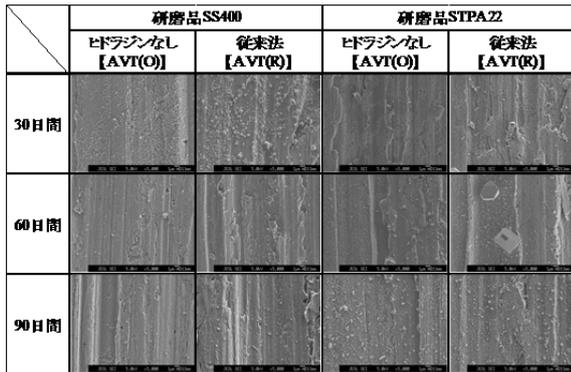


写真1 電子顕微鏡写真(150℃模擬給水条件、5000倍)

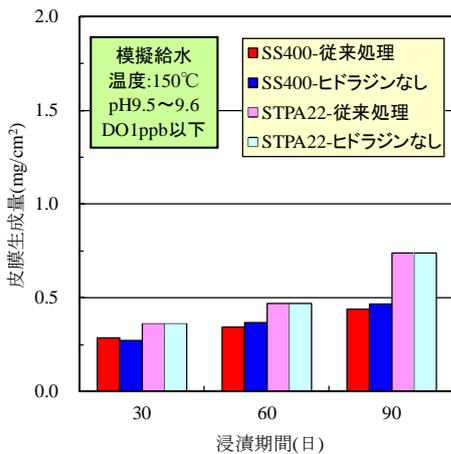


図1 皮膜生成量(150℃模擬給水条件)

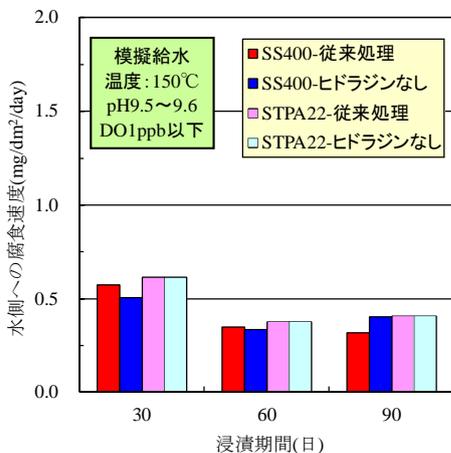


図2 水側への腐食速度(150℃模擬給水条件)

(2) 150℃模擬ボイラ水条件

試験結果の一例として、150℃模擬ボイラ水条件で浸漬したSS400(研磨品とマグネタイト皮膜付)の電子顕微鏡写真と皮膜生成量を写真2,図3に示した。模擬ボイラ水中に浸漬したテストピースは、いずれも孔食は発生しないが、研磨品ではマグネタイト以外の針状結晶(りん酸鉄系化合物)も生成し、ヒドラジン無注入の場合、結晶が成長する傾向が見られた。一方、マグネタイト皮膜付ではりん酸鉄系化合物は生成せず、ヒドラジン有無の違いも無かった。りん酸鉄系化合物の生成は、今回の模擬ボイラ水条件が実機より温度が低く、添加したりん酸塩が母材から溶出した鉄イオンと反応して生成したものと推定される。

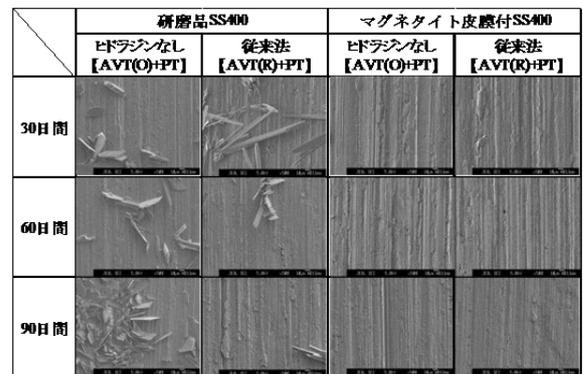


写真2 電子顕微鏡写真(150℃模擬ボイラ水条件、500倍)

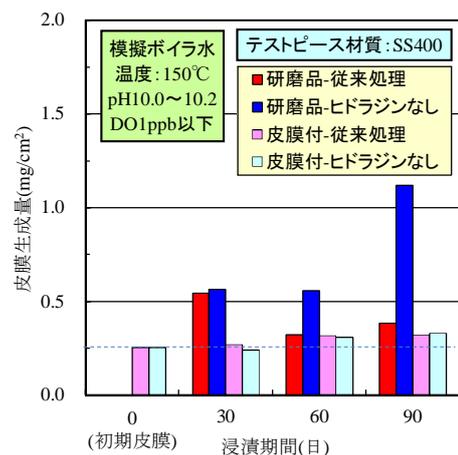


図3 皮膜生成量(模擬ボイラ水条件)

模擬ボイラ水中に溶出した水側への腐食速度を図4に示した。りん酸鉄化合物にも防食効果はあるが⁸⁾、研磨品よりマグネタイト皮膜付の腐食速度が大幅に低減され、マグネタイト皮膜がより高い防食効果を有することが判った。

また、表面状態に関わらず、ヒドラジン有無により腐食速度に大きな違いは無かった。

以上の結果から、ボイラ水条件でヒドラジン無注入となっても、鋼材の長期的な耐食性に問題ないことが判った。ただし、研磨品での挙動から、ボイラ水条件では、プラント運開時からヒドラジン無注入の給水処理法を適用するより、マグネタイト皮膜を形成させた後にりん酸塩を注入する方が望ましく、従来法で保護皮膜を形成させた後、ヒドラジンポンプを停止する運用切替が望ましいことが判った。

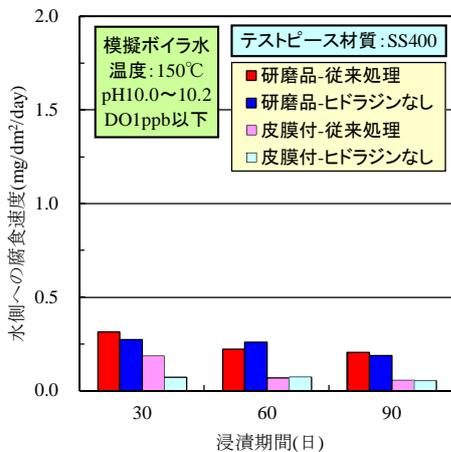


図4 水側への腐食速度(150°C模擬ボイラ水条件)

3. 高 pH 運用による鋼材の防食効果

3.1 試験方法

150°C模擬給水を用いて高 pH 運用による鋼材への防食効果を評価した。試験条件を表3に示した。耐食試験は、前項と同様の鋼材を用い、実機プラント水(低圧Eco入口水、高圧飽和蒸気)を試験装置に導入し、アンモニア注入と脱気処理により所定 pH 条件の150°C模擬給水を調整し、同様にテストピースを浸漬して耐食性を評価した。

表3 高 pH 運用による鋼材の耐食試験条件

| 水質条件 | | NH ₄ ⁺ (ppm) | ヒドラジン (ppb) | DO (ppb) | 浸漬条件 |
|------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------|--|
| 模擬給水 | 従来処理 【AVT(R)】 | pH9.6 | 20~30 | 1.5~2 | <水温> 150°C <期間> 14,30日間 <流速> 約0.4mm/s |
| | ヒドラジンなし 【AVT(O)】 | pH9.6 | | | |
| | | pH9.7 | 3.3 (±0.7) | <2 | |
| | ヒドラジンなし +高pH 【High-AVT(O)】 | pH9.8 | 5 (±1.0) | | |
| | | pH10.0 | 11 (±2.0) | | |

3.2 試験結果と考察

試験結果の一例として、各条件の模擬給水に浸漬した STPA22 の電子顕微鏡写真を写真3に、皮膜生成量を図5に示した。ヒドラジン無注入で pH を上昇すると、従来の AVT(R)-pH9.6 と皮膜生成量に大きな違いはないものの、マグネタイト粒子が大きく結晶成長する状況が観察された。

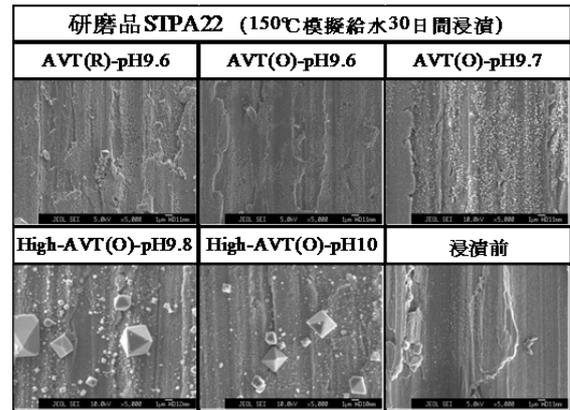


写真3 電子顕微鏡写真(150°C模擬給水、5000倍)

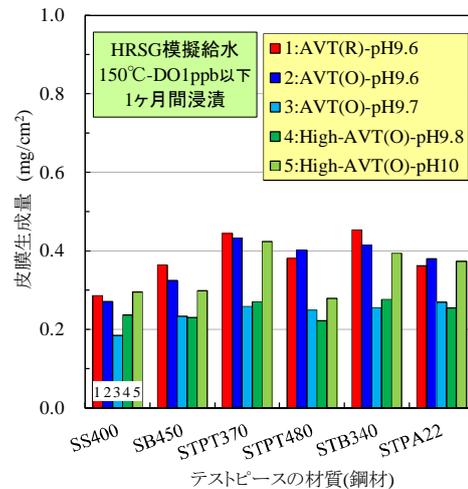


図5 皮膜生成量(150°C模擬給水)

模擬給水中に溶出した水側への腐食量を図6に示した。母材からの鉄イオンの溶出は、pH上昇により抑制され、High-AVT(O)処理における水側への腐食量は従来のAVT(R)処理に比べて半減し、鋼材の耐食性が向上することが確認された。

従って、高 pH 運用は、鉄イオンの溶出抑制とマグネタイト保護皮膜の早期な結晶成長に有効と考えられ、新給水処理法 High-AVT(O)は高い FAC 抑制効果が期待できることが判った。

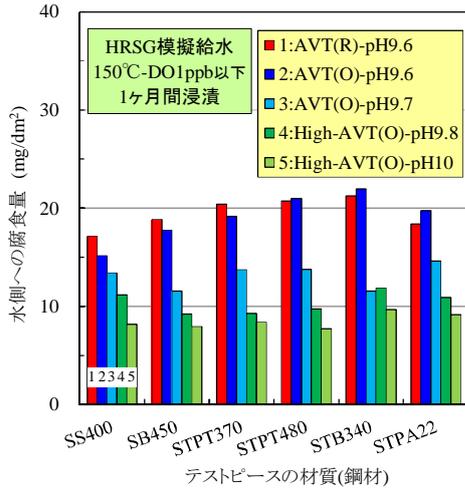


図6 水側への腐食量(150°C模擬給水)

4. 高 pH 運用による銅合金への影響評価

4.1 試験方法

テストピース材質と試験条件を表4,5に示した。耐食試験には火力発電プラントで使用される代表的な銅合金3種類(#400表面研磨)を用いた。

耐食試験は、実機プラント水(低圧Eco入口水、高圧飽和蒸気)を試験装置に導入して所定 pH 条件、DO濃度1~3ppbの50°C模擬復水を調整し、流動水中に各種テストピースを浸漬した。

浸漬後のテストピースはEPMAやX線回折装置による表面分析を行うとともに、浸漬前後の重量変化から腐食量を算出した。

表4 試験に供した銅合金のテストピース材質

| 材質 | 化学成分(%) | | | | | | | | | | | 規格 |
|------------------|---------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|------|------|------|-------------------------------------|
| | Cu | Zn | Sn | Pb | Al | Fe | Sb | Ni | P | Si | As | |
| CAC406 | 83.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 0.01 | 0.3 | 0.2 | 1.0 | 0.05 | 0.01 | - | 青銅鋳物6種 低圧給水ポンプ部品 (JIS H 5120) |
| | 87.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 以下 | 以下 | 以下 | 以下 | 以下 | 以下 | - | |
| C4621 (NBsP1) | 61.0 | 残部 | 0.7 | 0.2 | - | 0.1 | - | - | - | - | - | ネーバル黄銅 貫流・復水器管板材 (JIS H 3100) |
| | 64.0 | | 1.5 | 以下 | | 以下 | | | | | | |
| C6871 (BsTF2) | 76.0 | 残部 | - | 0.05 | 1.8 | 0.05 | - | - | - | 0.02 | 0.02 | 復水器用黄銅 貫流・復水器細管 (JIS H 3300) |
| | 79.0 | | | 以下 | 2.5 | | | | | 以下 | 0.5 | |

表5 高 pH 運用による銅合金への影響評価条件

| 水質条件 | | NH ₄ ⁺ (ppm) | ヒドラジン (ppb) | DO (ppb) | 浸漬条件 |
|----------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------|-----------------|
| 模擬 復水 | 従来処理 【AVT(R)】 | pH9.6 | 1.5~2 | 20~30 | <水温> 50°C |
| | ヒドラジンなし 【AVT(O)】 | pH9.6 | 3.3 (±0.7) | 2 | |
| | | pH9.7 | | | |
| | ヒドラジンなし +高pH 【High-AVT(O)】 | pH9.8 | 5 (±1.0) | 1~3 | <期間> 14,30日間 |
| | | pH10.0 | 11 (±2.0) | | |

4.2 試験結果と考察

テストピースの外観観察結果の一例を写真4に、銅合金の表面分析結果の一例を写真5,表5に示した。前述のとおり、鋼材は150°C模擬給水中で黒色マグネタイト皮膜が生成するが、50°C模擬復水中に銅合金を浸漬しても金属光沢が維持され、表面に生成物は観察されず、表面酸素濃度も変化しなかった。従って、50°C模擬復水中で銅合金には酸化皮膜等は生成しないことが判った。

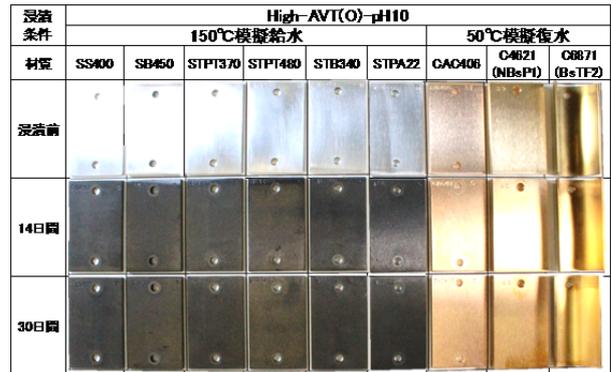


写真4 浸漬後のテストピース外観

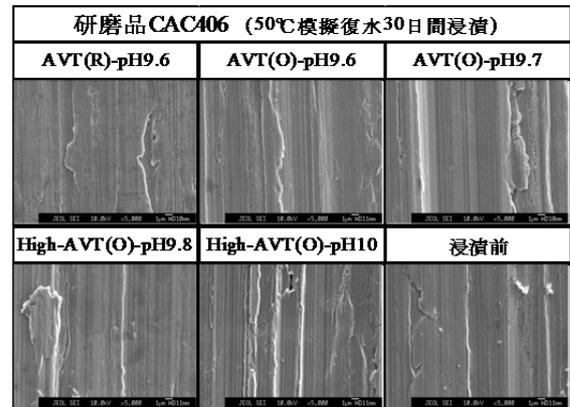


写真5 電子顕微鏡写真(50°C模擬復水、5000倍)

表5 浸漬後の銅合金の表面分析結果

| 材質と浸漬条件 | | 主要な成分(%) | | |
|---------|-------------------|----------|------|-----|
| | | Cu | Zn | O |
| CAC406 | 浸漬前 | 85.5 | 5.1 | 0.6 |
| | High-AVT(O)-pH9.8 | 88.3 | 5.0 | 0.7 |
| | High-AVT(O)-pH10 | 89.3 | 5.2 | 0.3 |
| NBsP1 | 浸漬前 | 62.7 | 36.0 | 0.5 |
| | High-AVT(O)-pH9.8 | 64.1 | 32.8 | 0.8 |
| | High-AVT(O)-pH10 | 65.7 | 33.2 | 0.4 |
| BsTF2 | 浸漬前 | 77.3 | 20.2 | 0.8 |
| | High-AVT(O)-pH9.8 | 79.0 | 18.3 | 1.2 |
| | High-AVT(O)-pH10 | 78.9 | 19.1 | 0.5 |

50℃模擬復水中における各種銅合金の腐食量を図6に示した。通常運転中のHRSG水質において、DO濃度1~3ppbの50℃模擬復水条件でpH10程度まで上昇させても従来のAVT(R)処理と比較していずれも腐食量に上昇傾向はなかった。

以上の結果から、ヒドラジン無注入の高pH運用を実機適用しても、復水系統の銅合金の耐食性は実用上、問題ないことが判った。

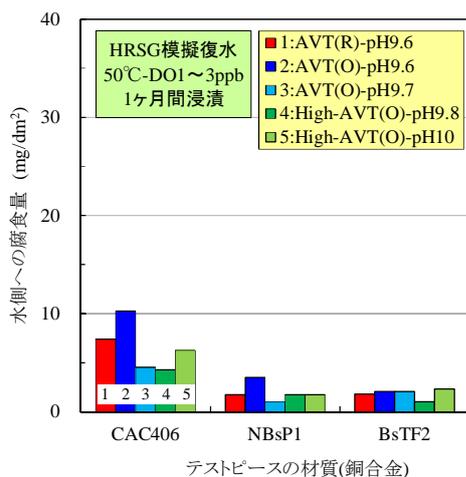


図6 水側への腐食量(50℃模擬復水-銅合金)

5. まとめ

近年、ヒドラジンによる健康影響およびFAC対策の観点から、HRSGを中心に電力各社でヒドラジン無注入の新給水処理法の導入検討が進められている。本研究では、テストピース耐食試験により、新給水処理法を適用した場合の鋼材の長期耐食性、高pH運用による腐食抑制効果ならびに銅合金への影響を評価した。

その結果、ヒドラジン無注入の新給水処理法は、通常運転時の水質レベル(不純物、DO濃度)が維持できれば、150℃模擬給水における鋼材の耐食性は長期的にも全く問題ないことが判った。なお、りん酸塩が注入されるボイラ水系統では、保護皮膜が無い状態から行うより、マグネタイト保護皮膜を形成させた後に運用切替を行うことが望ましいと考えられる。

また、ヒドラジン無注入で高pH運用を行えば、鋼材の耐食性は向上し、マグネタイト保護皮膜の結晶成長も促進される傾向が見られ、50℃模擬復水における銅合金の耐食性も問題ないことが判った。

従って、ヒドラジン無注入で高pH運用を適用すれば、復水系統の銅合金に大きな影響を及ぼすことなく、高いFAC抑制効果が期待できることが判った。

今後は、これら試験結果を踏まえ、実機プラントへの適用性を評価していく予定である。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部殿の委託により実施したものであり、各種試験の実施・評価にご協力頂きました坂出発電所ならびに電力中央研究所をはじめ関係各位に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 椿崎仙市, "プラント水処理における脱ヒドラジンの現状と新水処理方法", 平成20年度火力原子力発電大会論文集.
- 2) 安田優臣, "脱ヒドラジン水処理実用化に向けた運用の研究について", 火力原子力発電大会東北支部平成23年度研究発表会予稿集, 32-35.
- 3) T. Suzuki, T. Yamamoto, M. Maekawa, J. Hishida, S. Kuwano, and K. Takanishi : The Application of High AVT(O) in Gas Turbine Combined Cycle Plants, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (05), 288-297.
- 4) M. Miyajima, Y. Itou, H. Yamamoto, S. Tsubakizaki, N. Kawai, and H. Takaku : Evaluation of the Applicability of AVT(O) Feedwater Treatment to Cycles with HRSGs, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (03), 184-191.
- 5) M. Miyajima, S. Tsubakizaki, T. Ishihara, and H. Takaku : The Effect of the Injection of Trace-Content Oxygen on Flow-Accelerated Corrosion in Feedwater Treated with High AVT(O) for Combined Cycle Power Plants, Power Plant Chemistry, 2012, 14 (08), 508-515.
- 6) 山地豪, 横田晃, 重本直也, "ヒドラジン無注入による給水処理法[AVT(O)]の適用性評価研究", 四国電力, 四国総合研究所研究期報 No.100 (2013年6月), 19-24.
- 7) 河合登, 高久啓, 和田邦久, 平野秀明, 朝倉祝治 "ボイラ給水模擬酸素処理条件下における炭素鋼の腐食特性", 材料と環境, 49, 612-618 (2000).
- 8) JIS B8223.

省エネ型大気保全設備の開発

(株)四国総合研究所 電気利用技術部 吉田 正志

| | | | |
|-------|---------|-----------|----------------------------------|
| キーワード | ： 大気保全 | Key Words | ： air quality protection |
| | 大気保全設備 | | air quality protection equipment |
| | 大気保全防止法 | | Air Pollution Control Act |
| | 触媒燃焼 | | catalytic combustion |
| | 触媒燃焼法 | | catalytic combustion method |
| | 循環加熱 | | circulation heating |
| | 循環加熱方式 | | circulation heating type |
| | 省エネ | | energy conservation |
| | 省エネ型 | | energy-saving type |
| | 電気式 | | electrical type |
| | 電気加熱方式 | | electric-heating type |

Development of energy-saving type air quality protection equipment

Shikoku Research Institute, Inc., Electricity Application Technology Development
Masashi Yoshida

Abstract

We have developed an electric-heating type air quality protection equipment with a smaller electric capacity that can be introduced in a large-scale treatment equipment and achieve a higher level of energy efficiency, as an air quality protection equipment that is effective in removing toxic elements and odors from toxic gas for use in various industries.

We have confirmed that, by applying a circulation heating method that makes good use of the characteristics of electric heating, electricity consumption is substantially reduced during “startup process of the equipment” and in “equipment standby mode” (in both cases, heat source should remain in operation), compared to conventional electrical type equipment.

Since electricity required for the heat source is largely reduced than before, we can create an equipment with a reduced electric capacity running at a smaller cost. Also, we have confirmed that competitiveness of an electrical type equipment becomes higher.

1. はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの生成原因となる物質の一つで大気保全防止法により排出が規制されている。

これに対応するため、種々な業種での有毒ガスの除害・脱臭においては、触媒燃焼方式の大気保全設備が用いられている。

この大気保全設備は、排ガスを燃焼処理させるために必要な温度まで触媒を加熱する必要があるが、熱源には多くの場合バーナ式が採用され、電気式では制御性や温度追従性が優れるものの、電気容量が大きくなるため、小型の処理装置に限られていた。

このため、大型の処理装置にも導入可能な、電気容量を抑え省エネ性を高めた電気加熱方式の大気保全設備を開発し、検証した結果を報告する。

2. 大気保全設備の稼働

大気保全設備は、安定した排ガス処理を行うため、①装置稼働開始時に処理温度まで昇温する「装置立ち上げ工程」、②製品製造工程中における段取り変え時の「装置待機状態」、③揮発性有機化合物処理中の「自燃状態」、④自燃状態まで至らない「低濃度排ガス処理状態」の稼働状態があり、装置吸気する排ガス濃度・組成等の変動に追従した稼働を行っている。

搭載された熱源は、「装置立ち上げ工程」や「装置待機状態」「低濃度排ガス処理状態」時に稼働し、「自燃状態」では稼働しないように制御している。

3. 省エネ型加熱方式の検討

VOC の排出施設の規模は大きく、大気保全設備も処理風量の多い大型設備となることから、熱源にはガス式や石油式による燃焼方式が用いられ、加熱時に発生した熱は排熱されていた。

また、これまで市場投入されている電気式では単にバーナ部を電気ヒータに置き換えただけの装置であった。

このため、空気がなくても加熱できる電気加熱の特長を活用し、これまで捨てられてきた排熱を循環利用する方式について検討した。

[開発目標]

- 風量：100 N m³/min
- 電気ヒータ容量：現状の 1/3
- 対象 VOC：酢酸エチル

[開発イメージ]

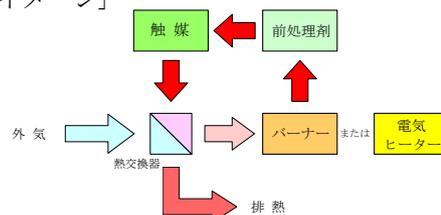


図1 現行システム

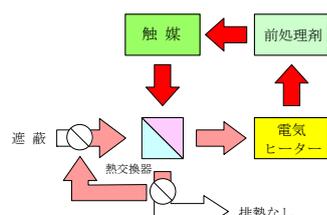


図2 循環加熱システム

4. 小型試作機による検証

開発目標である 100 N m³/min (ドライラミネート機 2 台相当) の 1/10 モデル機 (10 N m³/min 機) を製作し検証した結果、従来機の 1/3 ヒータ容量で同等時間で必要温度まで昇温 (装置立ち上げ) が行えること、安定した排ガス処理が行えることを確認した。

また、装置温度の異常や圧力異常による変形もなく安全性に問題ないことも確認でき、省エネ性に優れた電気式大気保全設備の開発目途を得た。



写真1 10 N m³/min 循環加熱式 試作機

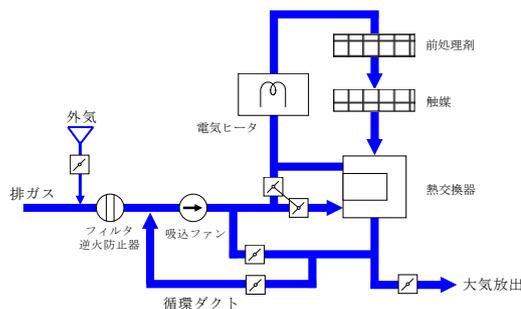


図3 10 N m³/min 試作機フロー図

5. 実機検証

ドライラミネート製品を製造しているお客さまの協力を得、既存の100 N m³/min 電気式大気保全設備を循環加熱方式に改造し実機検証した。

表1 装置改造概要

| | |
|------------|---|
| ダクト改造 | <ul style="list-style-type: none"> ・循環ダクト敷設 ・循環コントロールダンパ設置 ・大気放出口に差圧調整ダンパ設置 ・保温工事 |
| 排ガス吸込ファン交換 | <ul style="list-style-type: none"> ・耐熱性ファンに交換 |
| 触媒交換 | <ul style="list-style-type: none"> ・白金触媒からパラジウム触媒に交換 |
| 制御盤改造 | <ul style="list-style-type: none"> ・循環加熱対応に制御変更 |

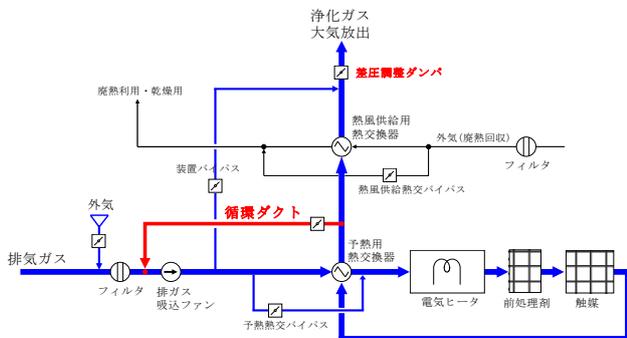


図4 100 N m³/min 実機フロー図



写真2 改造前の大気保全設備 (全景)



写真3 改造後の大気保全設備 (全景)

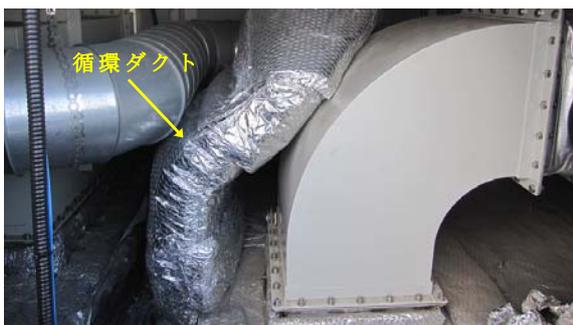


写真4 循環ダクト取出口

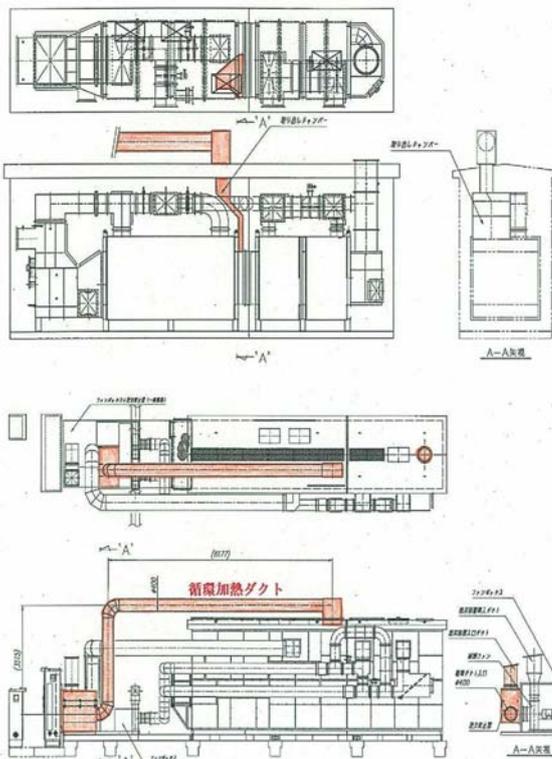


図5 装置改造図

既存設備の改造にあたっては、お客さま施設の製造状態が設備導入当初に比べ、高濃度排ガスが発生しやすい製造に変更されていることから、既設より高温処理する装置・制御（改造前の触媒入口温度 340℃ 制御から触媒入口温度 390℃ 制御に変更）に併せて改造した。

このため、改造前に比べ改造後では、必要電力は上昇する設備形態となった。

5.1 循環加熱への改造前後の比較

(1) 装置立ち上げ工程時の比較

設備改造前と循環加熱方式への改造後の装置立ち上げ工程時を改造前の触媒入口温度 340℃ 時点と比較すると、同時間で昇温し、ヒータ電力を 93.7kW 削減、消費電力量で 24.1kWh 削減した装置立ち上げ結果であった。

昇温温度を 50℃ 上げた 390℃ との比較では、昇温時間が約 4 分延長されたことから、改造後の消費電力量は改造前に比べ 12.3kWh の削減効果であった。

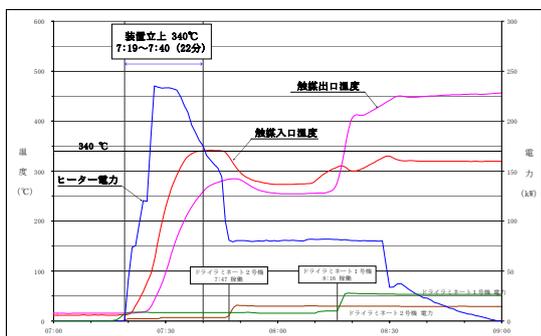


図 6 改造前の装置立ち上げ工程(例)

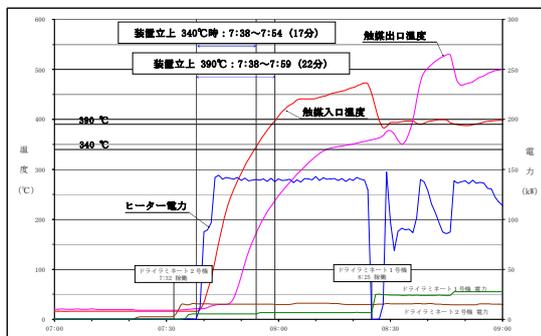


図 7 改造後の装置立ち上げ工程(例)

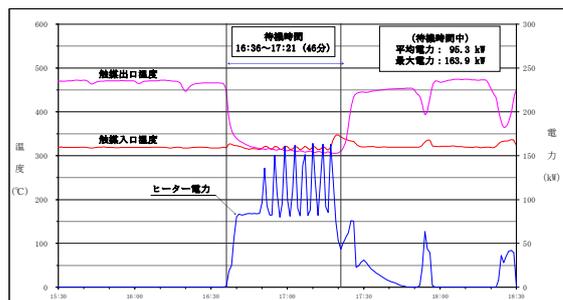


図 8 改造前の装置待機状態(例)

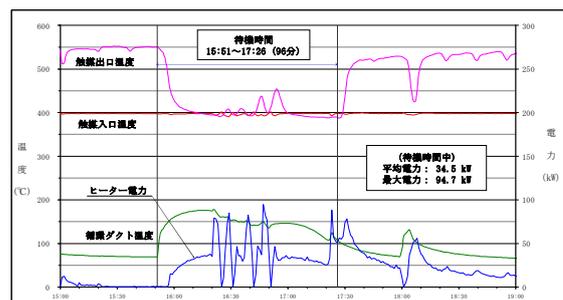


図 9 改造後・循環加熱による装置待機状態(例)

5.2 省エネ効果の確認

各季節において、循環制御を停止した場合のデータを取得し、循環加熱有無時の「装置立ち上げ工程」および「装置待機状態」を触媒出口温度 360℃ 時点と比較した。

(1) 装置立ち上げ工程時の比較

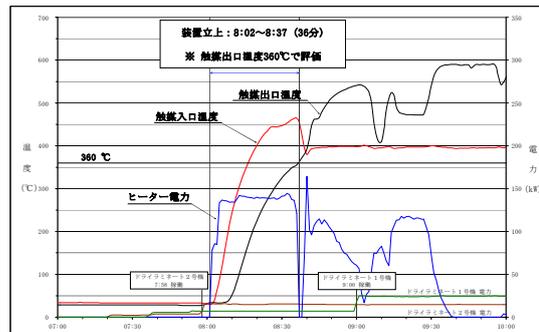


図 10 循環加熱による装置立ち上げ工程(例)

(2) 装置待機状態時の比較

製造段取り変え等に伴う装置待機状態時を比較すると、改造前のヒータ電力は 95.3kW を要していたが、改造後の循環加熱では 36.2kW と、制御温度を 50℃ 上げたにもかかわらず、約 38% 電力で温度維持した。

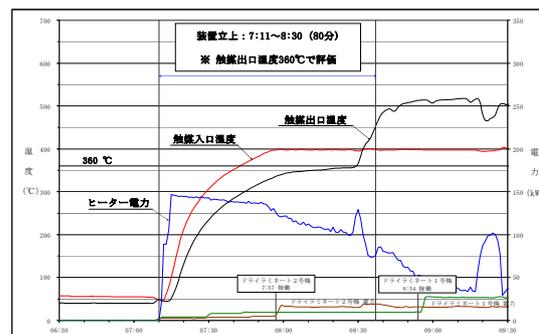


図 11 循環加熱停止時の装置立ち上げ工程(例)

表2 循環有無時の装置立ち上げ工程比較

| | 循環あり | | 循環なし | | 差 ①-② |
|-------------|-----------|-------------------------|-----------|---|------------|
| | ① | ② | ① | ② | |
| 春季 | 立ち上げ時間 | 36分 | 80分 | | ▲44分 |
| | ヒーター消費電力量 | 77.8 kWh | 166.1 kWh | | ▲88.3 kWh |
| | ヒーター最大電力 | 142.3 kW | 146.6 kW | | ▲4.3 kW |
| | 必要昇温温度 | 329.6℃ | 317.3℃ | | +12.3℃ |
| | 平均外気温度 | 20.4℃ | 16.2℃ | | +4.2℃ |
| 夏季 | 立ち上げ時間 | 35分 | 72分 | | ▲37分 |
| | ヒーター消費電力量 | 67.9 kWh | 142.5 kWh | | ▲74.6 kWh |
| | ヒーター最大電力 | 137.1 kW | 137.6 kW | | ▲0.5 kW |
| | 必要昇温温度 | 329.9℃ | 335.1℃ | | ▲5.2℃ |
| | 平均外気温度 | 26.2℃ | 29.9℃ | | ▲3.7℃ |
| 秋季 | 立ち上げ時間 | 36分 | 72分 | | ▲36分 |
| | ヒーター消費電力量 | 71.1 kWh | 144.0 kWh | | ▲72.9 kWh |
| | ヒーター最大電力 | 136.8 kW | 140.0 kW | | ▲3.2 kW |
| | 必要昇温温度 | 337.5℃ | 332.4℃ | | +5.1℃ |
| | 平均外気温度 | 22.5℃ | 19.3℃ | | +3.2℃ |
| 冬季 | 立ち上げ時間 | 51分 | 113分 | | ▲62分 |
| | ヒーター消費電力量 | 102.8 kWh | 227.5 kWh | | ▲124.7 kWh |
| | ヒーター最大電力 | 140.4 kW | 138.3 kW | | +2.1 kW |
| | 必要昇温温度 | 350.0℃ | 341.3℃ | | +8.7℃ |
| | 平均外気温度 | 10.8℃ | 3.3℃ | | +7.5℃ |
| 平均消費電力量差 | | ▲90.1 kWh/回 (▲52.7%) | | | |
| 装置立ち上げ所要時間差 | | ▲44分/回 (▲52.8%) | | | |

装置立ち上げ工程時での循環加熱の有無を比較すると、循環なしに比べ循環ありでは、必要温度までの装置立ち上げ所要時間が大幅に短縮され、装置立ち上げに係る消費電力量は90.1kWh(52.7%)削減できる結果である。

(2) 装置待機状態時の比較

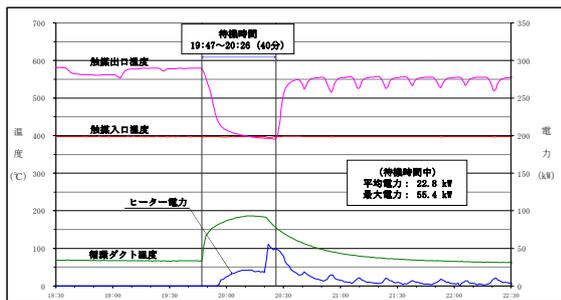


図12 循環加熱による装置立ち上げ工程(例)

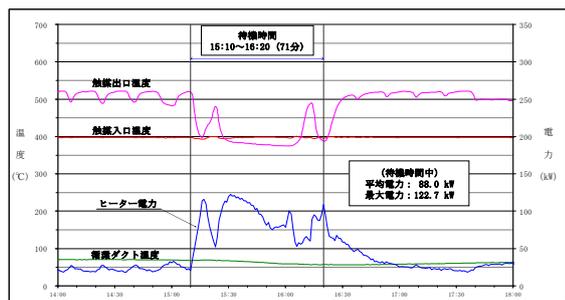


図13 循環加熱停止時の装置立ち上げ工程(例)

表3 循環有無時の装置待機状態の比較

| | 循環あり | | 循環なし | | 差 ①-② |
|-----------|----------|----------------------|----------|---|----------|
| | ① | ② | ① | ② | |
| 春季 | ヒーター平均電力 | 22.8 kW | 88.0 kW | | ▲65.2 kW |
| | ヒーター最大電力 | 55.4 kW | 122.7 kW | | ▲67.3 kW |
| 夏季 | ヒーター平均電力 | 24.3 kW | 73.6 kW | | ▲49.3 kW |
| | ヒーター最大電力 | 48.9 kW | 97.4 kW | | ▲48.5 kW |
| 秋季 | ヒーター平均電力 | 18.9 kW | 99.6 kW | | ▲80.7 kW |
| | ヒーター最大電力 | 86.0 kW | 127.1 kW | | ▲41.1 kW |
| 冬季 | ヒーター平均電力 | 30.7 kW | 109.0 kW | | ▲78.3 kW |
| | ヒーター最大電力 | 90.9 kW | 135.6 kW | | ▲44.7 kW |
| 平均ヒーター電力差 | | ▲68.3 kW (▲73.4%) | | | |
| 最大ヒーター電力差 | | ▲50.3 kW (▲42.5%) | | | |

装置待機状態時での循環加熱の有無を比較すると、循環なしに比べ循環ありでは、温度維持に要するヒータ電力を68.3kW(73.4%)削減できる結果である。

(3) 大気保全設備の稼働状況

実証試験先での大気保全設備「装置立ち上げ工程」および「装置待機状態」を季節毎に集計した。

表4 大気保全設備の稼働状況

| | 稼働日数 | 月間 装置立ち上げ 回数 | 装置待機状態 | | |
|----|-------|--------------------|--------|---------------|------------|
| | | | 回数 | 1回当たり 待機時間 | 月間 待機時間 |
| 春季 | 25日/月 | 16回/月 | 141回/月 | 16分48秒 | 39時間28分 |
| 夏季 | 24日/月 | 11回/月 | 145回/月 | 15分13秒 | 36時間46分 |
| 秋季 | 23日/月 | 15回/月 | 156回/月 | 14分00秒 | 36時間24分 |
| 冬季 | 22日/月 | 14回/月 | 118回/月 | 16分25秒 | 32時間17分 |

(4) 年間における省エネ効果

実証試験先における稼働状況をもとに、年間の省エネ効果を算出した。

表5 循環加熱方式による年間立ち上げ効果

| | 春季 | | 夏季 | |
|-----------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター消費電力量 | 77.8 kWh | 166.1 kWh | 67.9 kWh | 142.5 kWh |
| 月間立ち上げ回数 | 16回/月 | | 11回/月 | |
| 月間消費電力量 | 1,244.8 kWh | 2,657.6 kWh | 746.9 kWh | 1,567.5 kWh |
| 年間月数 | 3ヶ月 | | 3ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 3,734.4 kWh | 7,972.8 kWh | 2,240.7 kWh | 4,702.5 kWh |
| | 秋季 | | 冬季 | |
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター消費電力量 | 71.1 kWh | 144.0 kWh | 102.8 kWh | 227.5 kWh |
| 月間立ち上げ回数 | 15回/月 | | 14回/月 | |
| 月間消費電力量 | 1,066.5 kWh | 2,160.0 kWh | 1,439.2 kWh | 3,185.0 kWh |
| 年間月数 | 2ヶ月 | | 4ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 2,133.0 kWh | 4,320.0 kWh | 5,756.8 kWh | 12,740.0 kWh |
| 年間消費電力量 | 循環加熱方式 | 従来方式 | 差 | |
| | 13,864.9 kWh (46.6%) | 29,735.3 kWh (100.0%) | ▲15,870.4 kWh (▲53.4%) | |
| | | | | |

表6 循環加熱方式による年間待機状態効果

| | 春季 | | 夏季 | |
|---------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター電力 | 22.8 kW | 88.0 kW | 24.3 kW | 73.6 kW |
| 月間待機時間 | 39時間28分 | | 36時間46分 | |
| 月間消費電力量 | 899.8 kWh | 3,473.1 kWh | 893.4 kWh | 2,706.0 kWh |
| 年間月数 | 3ヶ月 | | 3ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 2,699.5 kWh | 10,419.2 kWh | 2,680.3 kWh | 8,118.1 kWh |
| | 秋季 | | 冬季 | |
| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 循環加熱方式 | 従来方式 |
| ヒーター電力 | 18.9 kW | 99.6 kW | 30.7 kW | 109.0 kW |
| 月間待機時間 | 36時間24分 | | 32時間17分 | |
| 月間消費電力量 | 688.0 kWh | 3,625.4 kWh | 991.1 kWh | 3,518.9 kWh |
| 年間月数 | 2ヶ月 | | 4ヶ月 | |
| 季節消費電力量 | 1,375.9 kWh | 7,250.9 kWh | 3,964.4 kWh | 14,075.5 kWh |
| 年間消費電力量 | 循環加熱方式 | 従来方式 | 差 | |
| | 10,720.1 kWh (26.9%) | 39,863.7 kWh (100.0%) | ▲ 29,143.6 kWh (▲ 73.1%) | |

表7 循環加熱方式による省エネ効果

| | 循環加熱方式 | 従来方式 | 差 |
|----------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 装置立ち上げ工程 | 13,864.9 kWh | 29,735.3 kWh | ▲15,870.4 kWh |
| 装置待機状態 | 10,720.1 kWh | 39,863.7 kWh | ▲29,143.6 kWh |
| 計 | 24,585.0 kWh (35.3%) | 69,599.0 kWh (100.0%) | ▲45,014.0 kWh (▲64.7%) |

循環加熱方式を用いることで、従来方式に比べ年間45,014kWh(64.7%)の消費電力量削減効果が得られることが確認できた。

(5) 排ガス処理状況

揮発性有機化合物計測の公定法である水素炎イオン化検出法(FID法)により排ガス濃度を分析評価した。

表8 排ガス濃度測定結果

| | ガス採取 | 濃度 (volppmC) | | 処理率 |
|-----|---------------------|--------------|-------|-------|
| | | 入口濃度 | 出口濃度 | |
| 改造前 | ① 7/26 9:50~10:10 | 4,100 | 430 | 89.5% |
| | ② 9/25 13:15~13:35 | 6,300 | 830 | 86.8% |
| 改造後 | ① 12/24 10:16~10:36 | 6,200 | 980 | 84.2% |
| | ② 2/28 15:55~16:15 | 6,500 | 680 | 89.5% |
| | ③ 5/23 9:45~10:05 | 4,200 | 480 | 88.6% |
| | ④ 8/25 13:15~13:35 | 7,300 | 1,100 | 84.9% |
| | ⑤ 10/22 10:22~10:42 | 4,600 | 870 | 81.1% |

※ 接着の用に供する乾燥施設排出基準：1,400 volppmC

前処理剤の経年が4年を経過しており、劣化傾向の状態であるものの、排出基準を満足する排ガス処理状況である。

6. まとめ

電気式装置のメリットとして、燃料供給設備の設置や燃焼設備に係る保護機器等が不要であるため、他熱源装置に比べ装置設置が省スペース化できるとともに燃焼を伴わないため、装置内部のメンテナンスが容易であること、制御性や温度追従性が良く排ガス処理面で優位である。

これに加え、電気加熱の特長を用いた循環加熱方式とすることで、ヒータ電力を従来より削減でき、ランニングコストや電気設備容量を低減した設備構築が可能となり、電気式装置の競争力が高められたことを確認した。

[謝辞]

本研究は、四国電力㈱ お客さま本部 営業部さまより委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

紫外吸収分光法を用いた高温ガス濃度計測装置の開発

(株)四国総合研究所 電子技術部 朝日一平 杉本幸代 星野礼香 二宮英樹
(株)長峰製作所 長峰 勝 高地一美 萱原祥仁 黒田眞司 藤井達也 山地貴史 中元優介 井上 拓
(株)テクノ・サクセス 戸井 弘 福田和秀

キーワード： 紫外吸収分光法
ガス濃度計測
高温ガス
硫黄酸化物
窒素酸化物
アンモニア

Key Words : Ultra-violet absorption spectroscopy
Gas concentration measurement
High temperature gas
SO_x
NO_x
NH₃

Development of high temperature gas concentration measurement system by ultraviolet absorption spectroscopy

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics Technology Department

Ippei Asahi, Sachiyo Sugimoto, Ayako Hoshino, Hideki Ninomiya

Nagamine Manufacturing Co., Ltd.

Masaru Nagamine, Kazumi Takachi, Yoshihito Kayahara, Shinji Kuroda, Tatsuya Fujii, Takafumi Yamaji

Yusuke Nakamoto, Taku Inoue

Techno-Success, Inc.

Hiroshi Doi, Kazuhide Fukuta

Abstract

A compact, low-cost gas measurement and monitoring system using ultraviolet absorption spectroscopy was developed. The system consists of the main body, which includes the light source and receiver, a sensor chip, and a monitor for display and control. The sensor chip is connected to the light source and receiver by a heat-resistant optical fiber. The dimension of the main body is 213 x 125 x 75 mm, and its weight is 1460 g. The sensor chip, whose dimension is 30 x 67 x 13 mm, is mounted on a ceramic optical bench along with optical components made of quartz, which enables the sensor to be used in a high temperature environment. The system can measure SO₂ or NH₃ with a detection limit of less than 1 ppm. This sensor can operate at a temperature of 200 °C, so the system can be applied to measurement and monitoring of exhaust gas in high temperature furnaces.

1. 序論

近年、各種プラント等における合理化・省エネルギー化や、次世代エネルギー利用の推進等に伴い、ガス計測技術の高度化、具体的には装置の小型・低コスト化に加え、高感度化、対象ガス種のマルチ化、応答の高速化などが強く求められている。これまでに著者らは、光学的計測原理と各種微細加工技術の融合により、これらの高度化を実現するガスセンサシステムに関する研究開発及び製品化研究を進めてきた^[1]。ここでは、各種熱機関の排気ガス成分測定や、大気環境モニタリングとしてニーズの高い NH₃, SO_x, NO_x や、工業、医療分野に用いられる各種有機化合物を対象に開発した、紫外吸収分光法に基づく小型光学式マルチガスセンサについて、研究開発の成果及び製品モデルの性能等について報告する。

2. 計測原理

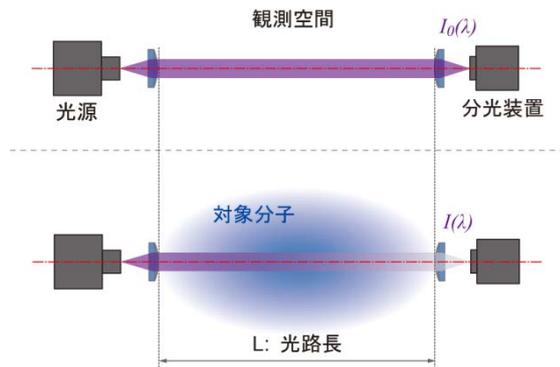


図1 吸収分光法のご概念

図1に示すように、吸収分光法は、観測空間を透過した光を分光測定し、対象分子によって吸収された場合のスペクトルと対象分子が存在しない場合のスペクトルを比較することによって、分子種とその密度または濃度を求める手法である。ある特定の分子により吸収され、分光装置に導入される光強度は、Beer-Lambertの法則として(1)式で表される^[2]。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-n\sigma(\lambda)L} \quad (1)$$

ここで、 $I(\lambda)$ は、対象分子が存在する場合の光強度、 $I_0(\lambda)$ は、対象分子が存在しない場合の光強

度、 n は対象分子の密度(単位体積当たりの分子数)[cm⁻³]、 $\sigma(\lambda)$ は吸収断面積[cm²]、 L は光路長[cm]である。吸収断面積は、分子による光の吸収量の指標となる。ガス濃度 c は、単位体積当たりの総分子数を N [cm⁻³]として $c=n/N \times 10^6$ [ppm]により求められる^[2]。

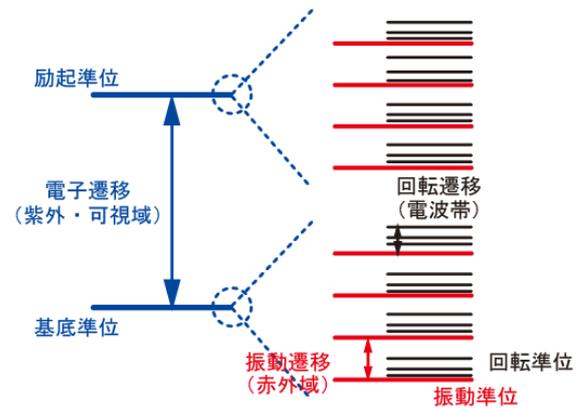


図2 分子のエネルギー準位と吸収バンド

物質による光の吸収は、分子の励起エネルギーに一致した電磁波の入射に伴い、分子内のエネルギー状態がある準位から他の準位へ遷移することにより生じる。分子のエネルギー状態は電子準位、振動準位、回転準位などにより規定され、図2に示すように、各電子準位には幾つかの振動準位が、更に各振動準位には幾つかの回転順位が存在する。即ち、物質が吸収する電磁波の波長域についてみると、準位間エネルギーが高い電子準位間遷移では紫外から可視域、振動準位間遷移では赤外域、回転準位間遷移では電波帯となる。高温ガス濃度計測を目的としたガス分析計として、市販されている製品の多くは、分子の振動準位間遷移、即ち赤外領域における光の吸収を用いた装置である。これは、比較的波長が長い光源を用いることで、計測時に対象ガスと共に観測空間に存在する煤塵等の微粒子の影響を抑制できること、半導体レーザーを主体として光源の選択性が高いことなどによる。しかしながら、赤外域には観測空間に通常存在する H₂O の吸収が広範囲にあり、その干渉を防ぐための方策が必須となる。また、高感度検出を実現するためには、場合によりメートルオーダー以上の長い光路長が必要になるため、必然的に装置が大型且つ高価になる。これに対し、本研究では紫外領域における光吸収に注目する。図3

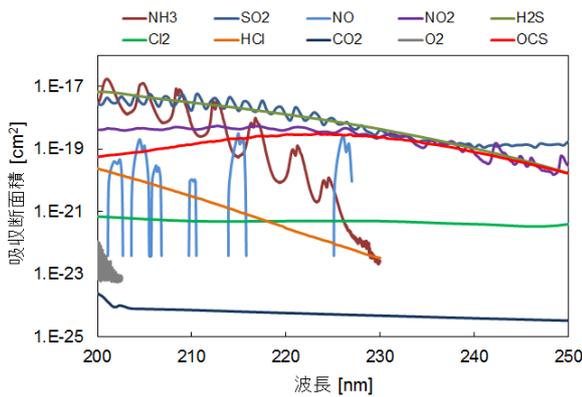


図3 深紫外域における各種分子の吸収断面積

に示す紫外領域 (200~250nm)に吸収をもつ物質の代表例をみると、高温ガス濃度計測において対象となる多くの化合物が吸収を示す一方で、 H_2O の吸収は存在しない。また、吸収断面積 σ についてみると、例えば NH_3 は 200~215nm において $10^{-17}cm^2$ オーダとなっている。一方、赤外域 ($1.5\mu m$ 帯)では $10^{-22}cm^2$ オーダである¹⁾ため、単純に比較すると紫外領域の吸収が 10^5 倍程度感度が高い、即ち光路長を 10^5 分の 1 程度まで縮小でき、装置の大幅な小型化が実現できる可能性が示唆される。また、近年では、小型重水素ランプや深紫外 LED など、汎用性の高い紫外光源や、紫外線の照射によって生じる光学的な劣化を抑制する紫外線用の各種光学部品の開発が進んでいる。これらを総合的に勘案し、本研究では紫外吸収分光法を原理として用い、測定部に耐熱性材料を適用することで高温環境への適用を可能とする、小型且つ低コストなガス濃度計測装置の研究開発を行った。機能として既存のガス分析計と同等以上を目指し、検出対象を、電気事業等において比較的ニーズの高い SO_2 、 NH_3 、 NO_x を中心とするマルチガス成分とし、検出限界を SO_2 、 NH_3 について 1ppm、耐熱温度 $200^\circ C$ 以上を目標とした。

3. 装置構成

3.1 概要

図4に、本研究における装置構成の概要を示す。光学的計測手法を用いた高温ガス中の成分濃度分析における計測方式は、観測空間内に光送受信光学系を配置する直接挿入型と、観測空間から高

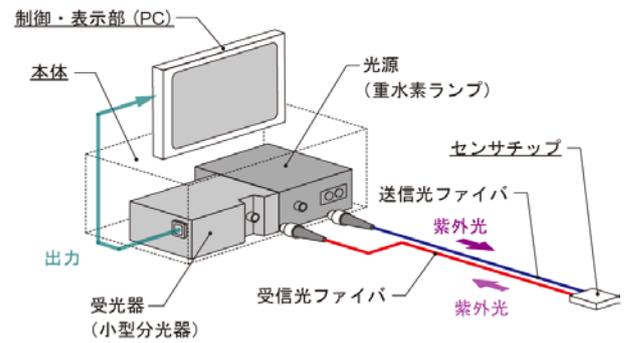


図4 紫外吸収分光法を用いたガス濃度計測装置の構成

温ガスをサンプリングし、煤塵や水蒸気等計測を阻害する要因を除去・調整した後、光送受信光学系内に配置されたガスセルへ導入するサンプリング型に大別される。

図4に示すように、本装置は、光源・受光器等の主要機器が格納された本体と、観測空間に配置し、対象ガスへの光の照射および透過光の受光を行うセンサチップ及び、計測結果の表示と装置の制御を行う制御・表示部により構成され、センサチップに耐熱性をもたせることで、高温ガスの計測が可能となる。本装置構成では、センサチップを観測空間へ配置することで直接計測型に適用でき、ガスセル内にセンサチップを組込むことでサンプリング型に適用することができる。光源から照射された紫外光は、送信光ファイバによりセンサチップへ伝送され、センサチップ上において被検ガスによる吸収作用を経て、受信光ファイバにより小型分光器へ導入される。出力信号は任意のPCにより演算処理・表示される。

3.2 センサチップの構成

本装置では、被検ガス雰囲気中を紫外光が伝搬する距離が長い程感度が向上する。一方、センサチップは小型である程用途は拡大する。両者を満たすためには、センサチップ上において紫外光を反射し、往復させる必要があるが、一般的な光学ミラー等の反射素子は耐熱性の制約により用いることができない。ここでは、プリズムの全反射によって光路を曲げ、センサチップ内において紫外光を複数回伝搬させることにより、光路長を確保した。図5は、製作したセンサチップの光学系構成の一例(光路長 320mm モデル)であり、図6

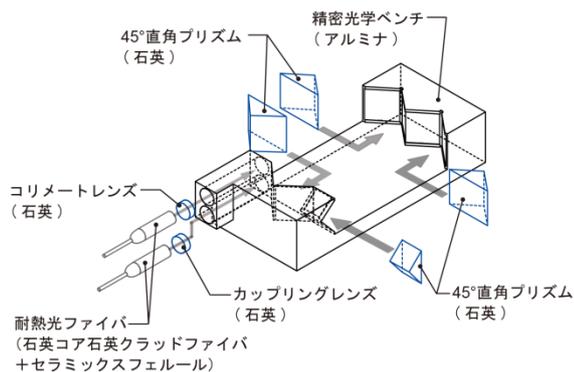


図5 センサチップの構造例
(光路長 320mm モデル)

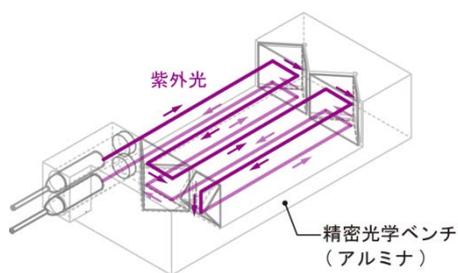


図6 センサチップ上における光路
(光路長 320mm モデル)

は同センサチップ上における紫外光の光路を示す。

図5に示すように、送信光ファイバからコリメートレンズ(シグマ光機社製、合成石英製球面平凸レンズ、SLSQ-05-12P)を介してセンサチップ上に放射された紫外光は、4個のプリズム(THORLABS社製、UV溶融石英直角プリズム、PS610×3、シグマ光機社製、合成石英製45°直角プリズム、RPSQ07-2L×1)により、センサチップ上を上下段各4回通過し、320mmの光路長を経て、カップリングレンズ(シグマ光機社製、合成石英製球面平凸レンズ、SLSQ-05-15P)により受信光ファイバへ結合される。同様の方式により、光路長が80mm、160mm、320mmの3種類のセンサチップをそれぞれ製作し、対象ガスの濃度域により適当なセンサチップを用いることとした。

これらの反射を含む光学系を精度よく配置固定し、高温に耐えうるベースとして、アルミナセラミックスを用いた精密光学ベンチを開発した。

アルミナは、セラミックスとしては一般的な材料であり、熱膨張率が低く、高温時における相転移等の特異現象も生じないため、光学ベンチ材料に適している。また、光学ベンチは、各種光学部品を固定するため、全体としては凹凸、斜面等が混在した複雑な形状となる。ここでは、全体の構造を複数の部品に分割し、個々のパーツを金型を用いた射出成形が可能な形状として設計した。これによって、量産化への移行が容易となる。製作したセンサチップの一例(光路長 320mm モデル)の外観を図7に示す。

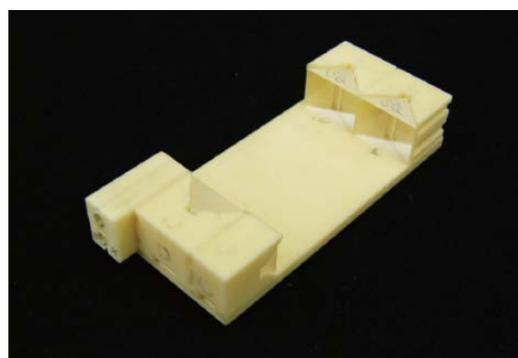


図7 耐熱センサチップ外観
(光路長 320mm モデル)

センサチップへの光の導入と、センサチップ上を通過した光の伝送をファイバにより行うため、これらの光ファイバにも耐熱性を付加する必要がある。ここでは、石英コア、石英クラッドの光ファイバ素線(Ceram Optec社製、Optran UV100/110、UV200/220)と、セラミックスフェルールをシリカ系耐熱接着剤で固定した耐熱光ファイバを製作し、センサチップへ適用した。耐熱光ファイバの構造と外観を図8に示す。セラミックスフェルールは、200℃以下で用いる場合、汎用のジルコニアフェルール(THORLABS社製、Ø2.5mmセラミック製フェルール、CF126-10、CF230-10)を適用し、より高温の雰囲気にも適用する場合はアルミナフェルール(長峰製作所社製、特注仕様)を適用する。また、熱膨張率の低いシリカ系接着(オーデック社製、セラマボンド、618N)を用いることにより、高温時における部品の膨張・変形による光ファイバの破損を防止し、光伝送特性の変化を抑制した。製作した耐熱光フ

ファイバを高温炉内において対向配置により光結合し、紫外光を伝送した場合における、伝送光強度の温度依存性を図 9 に示す。

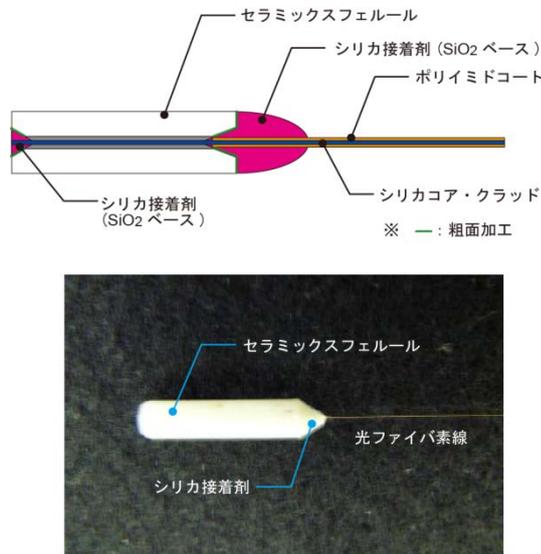


図 8 耐熱光ファイバの構造(上)と外観(下)

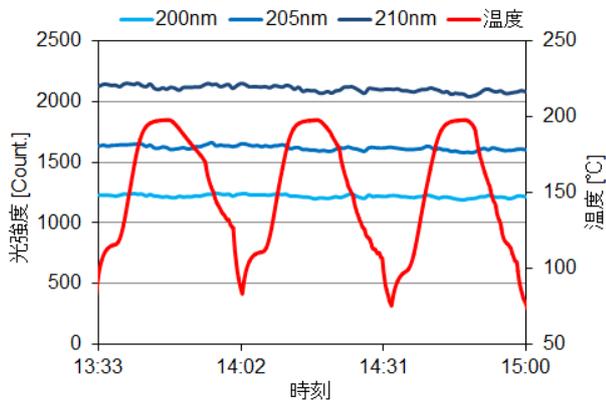


図 9 耐熱光ファイバ：伝送光強度の温度依存性

図 9 に示すように、耐熱光ファイバの伝送特性は、70°C~200°Cの温度変化に影響を受けず、いずれの波長においても安定した光伝送がなされていることがわかる。

これらの、石英製小型光学部品、セラミックス光学ベンチ、耐熱光ファイバをシリカ系接着剤で接合することにより、石英とセラミックスのみにより構成される耐熱性を有する小型センサチップが完成した。寸法は 30×67×13mm、重量は 52g である。本センサチップを用いることで、200°C 以上の高温環境においても光送受信機能が維持

され、高感度ガス濃度計測が可能となる。

3.3 システム構成

本装置は、光源に小型重水素ランプ光源(浜松ホトニクス社製、小型紫外-可視 S2D2 ファイバ光源, L10671)、分光装置として、ガス濃度計測の感度やマルチ計測機能を高めるために、観測する波長領域を限定し、波長分解能と感度が最適化された小型分光器(Ocean optics 社製、小型ファイバ光学分光器, USB2000+)を用い、本体には、これらとリチウムイオンバッテリーが内蔵されている。分光装置からのスペクトル情報に関する出力信号は、専用のソフトウェアがインストールされたタブレット PC 等の任意の電算機に送信され、演算処理、表示がなされる。

本手法では、前述のとおりある一つの波長に注目し、対象成分が存在しない場合における透過光スペクトル(以下基準スペクトル)と対象成分が存在する場合における透過スペクトルにより吸光度を求め、これを事前に取得したデータベースの値と比較することで、原理的にはガス濃度を求めることができる。しかし、実際の計測の過程においては、光学部品の劣化など種々の要因により基準スペクトルに時間変化が生じるケース、或いは混合ガス成分にブロードな吸収スペクトルを示す物質が含まれるケースなどが考えられ、これらの場合、単一波長における値のみを用いる方法ではガス濃度の計測が困難になる。したがって、本装置では、吸光度パターンの山(以下ピーク波長)と谷(以下ボトム波長)に注目し、それぞれの波長における基準スペクトルとの比を用いて、分子密度を求める手法をとる。図 10 に NH₃ ガスの場合における本手法の適用例を示す。

図 10 の場合、NH₃ の吸光度のピーク波長(A:204.8nm)とボトム波長(B:206.9nm)の差をとり、光路長 L 、吸収断面積 σ (データベース)を用いて、

$$n = \frac{\ln B - \ln A}{L \cdot (\sigma_{@204.8nm} - \sigma_{@206.9nm})} \quad (3)$$

により比較することで分子密度を求めた。この時、吸光度の測定値が自然対数による値であるか常用対数による値であるかに留意が必要である。また、吸収断面積は温度依存性を有するため、観測

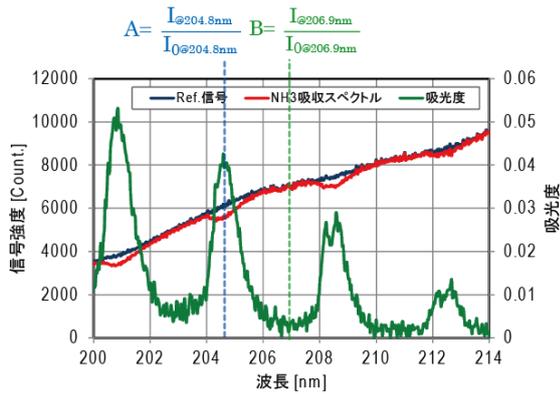


図 10 NH₃ 計測における濃度演算手法

空間の温度域に合わせ、データベースを取得しておく必要がある。

本体にセンサチップ(光路長 80mm モデル)を接続した本装置外観を図 11 に示す。

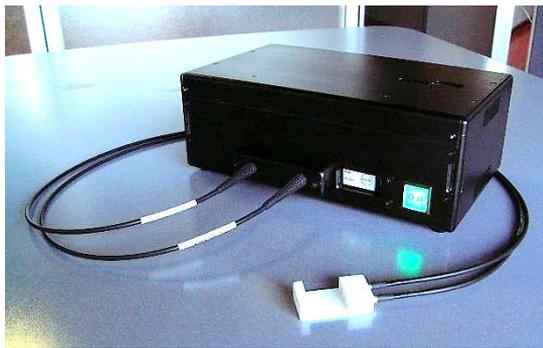


図 11 装置外観

本体寸法は 213×125×75mm, 重量 1460g(バッテリー含む)であり, 十分に携帯可能である。これにより, 市販の光学式ガス分析計と比較して大幅な小型軽量化が実現された。

4. 機能試験

本装置を用いて, ガス濃度計測機能試験を行った。室温環境において, ガスセル内にセンサチップを配置し, セル内に導入したガスの設定濃度値と, 計測結果を比較した。ガス種は NH₃(N₂ ベース, 5ppm 標準ガス), 及び SO₂(N₂ ベース, 10ppm 標準ガス)とし, 導入するガス濃度は, 100%N₂ ガスとの流量比を調整することにより制御した。

本装置により得られた NH₃ 及び SO₂ の吸光度パターンを図 12, 図 13 に示す。

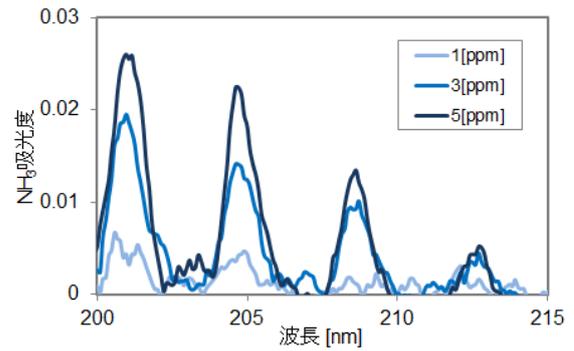


図 12 計測結果：NH₃ 吸光度パターン

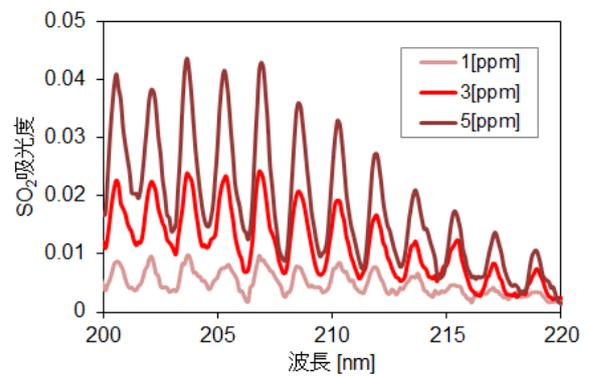


図 13 計測結果：SO₂ 吸光度パターン

図 12, 13 により, 両ガスとも紫外領域における特徴的な吸光度パターンが極めて良好に取得されていることがわかる。これらの結果に基づき, NH₃ について 204.8nm のピーク値を, SO₂ について 207.5nm のピーク値を設定濃度値と比較した結果を図 14 に示す。

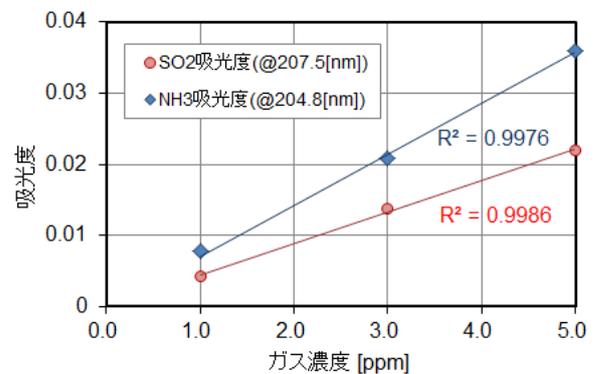


図 14 計測結果：吸光度のガス濃度依存性

図 14 により, 本装置により得られた吸光度パターンのピーク値が, ガス濃度に対し極めて良好

な線形性を示すことが検証された。相関係数はいずれも 0.99 以上である。また、これらの結果から、検出限界 1ppm が十分に達成されていることがわかる。

次に混合ガスについてマルチガス濃度計測機能試験を行った。ガス種は燃焼機関排気ガス成分を模擬し、SO₂(N₂ベース, 1200ppm 標準ガス), NO(N₂ベース, 1000ppm 標準ガス), NO₂(N₂ベース, 200ppm 標準ガス)を用い、これらを混合してガスセルに導入した場合における、各ガスの設定濃度値と、測定値の比較を行った。

混合ガスから得られる吸光度パターンを基にマルチガス計測を行う手法は、想定される温度、圧力等の環境条件において、使用する装置による対象分子種すべての吸光度データベースが取得されていることを前提として、

- ① 各ガスの吸光度パターンから、干渉がない或いは影響が少ない波長域を選択し、混合ガスにより得られた吸光度パターンから濃度を特定できるガス種の吸光度パターンを順次差し引くことにより、全種のガス濃度を求める。
- ② 混合ガスの成分数に合わせた複数の波長における吸光度に注目し、得られる連立方程式を解き、全種のガス濃度を求める。
- ③ 予め混合ガスのスペクトルパターンをデータベース化しておき、多変量解析により全種のガス濃度を求める。

などの手法が用いられる。現行の製品の多くは③の手法によりマルチガス計測が行われているが、ここでは、①の手法によりマルチガス計測を行った。

混合ガスにより得られた吸光度パターン及び、データベースに基づき分離した SO₂, NO, NO₂ の吸光度パターンを図 15 に、各ガスの設定濃度値と計測結果から得られる濃度値との比較を表 1 にそれぞれ示す。なお、濃度の演算に用いた波長は、SO₂について 300.47nm, 301.72nm, NO について 212.47nm, 213.52nm, NO₂ について 231.59nm であり、SO₂, NO, NO₂ の順に定量化を行った。

図 15 により、本手法を用いて、混合ガスの吸光度パターンから、各ガスの吸光度パターンを分離することができ、表 1 により、測定値と設定値が良好に一致していることが確認された。ここで、

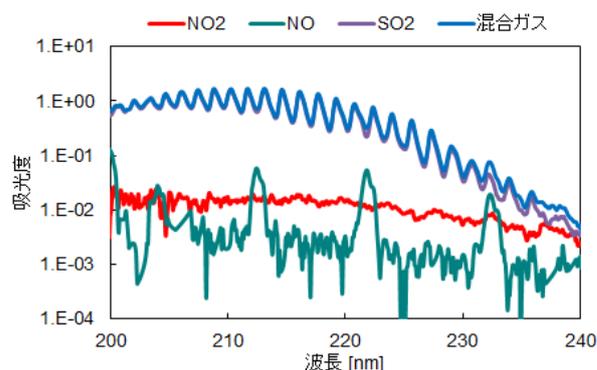


図 15 SO₂, NO, NO₂ 混合ガスの吸光度パターン

表 1 混合ガス濃度計測結果

| | SO ₂ | NO | NO ₂ |
|-----------|-----------------|------|-----------------|
| 設定値 [ppm] | 240 | 40 | 40 |
| 測定値 [ppm] | 240.6 | 40.6 | 47.9 |

本実験では、濃度制御にフロー式流量計を用いているため、設定値には仕様上の誤差が含まれていることに留意が必要である。また、混合ガスの成分濃度計測においては、成分の組合せやその濃度比によって、適用する手法に詳細な検討が必要である。

紫外吸収分光法を用いた計測ではこれまでに、数百 ppm オーダの高濃度 SO₂ 中における数 ppm オーダの微量 NH₃ 計測を行う手法^[2]、高濃度 3 種混合成分からマルチ濃度計測を行う手法^[13]などが報告されているが、混合ガス条件や環境条件に合わせ、上述の①~③等から最適な手法を選定し、用いる必要がある。

5. 高温ガス濃度計測試験

本装置を用いて、高温ガス濃度計測試験を行った。対象ガスは、石炭ガス化炉により生成される高温混合ガスである。混合成分は、NH₃, C₆H₆, H₂S の 3 種について計測を行った。NH₃ については、既設のガスクロによる測定値との比較を行ったが、他の 2 種についてはモニタリングがなされていないため、本装置による計測結果のみとなる。

対象ガスは、前処理としてフィルタによる煤塵

除去がなされており、結露防止のため 200℃で温調されている。センサチップは光路長 160mm タイプを用い、高温ガス導入用のガスセル内に配置した。ガスセルは 200℃に加温した。計測環境の圧力は大気圧である。高温ガス導入用のガスセルの構造及び外観を図 16 に示す。

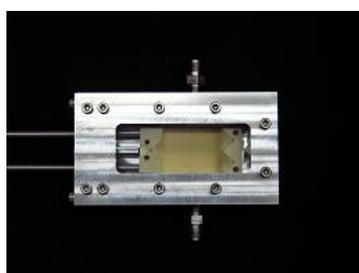
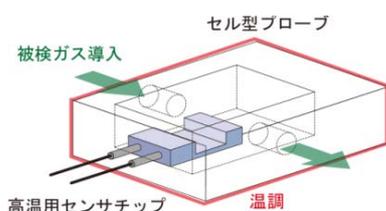


図 16 高温ガス導入用のガスセルの構造(上)と外観(下)

基準スペクトルは、計測直前にガスセル内に Ar ガスを導入し取得した。

本試験により得られた高温ガスの吸収スペクトル及び吸光度パターンを図 17 に、また、対象 3 成分のガス濃度のトレンドグラフを図 18 に示す。なお、ガス濃度は、NH₃については事前取得したデータベースによる本装置の測定値を示す。その他 2 種については、文献値(HITRAN データベース)に基づく値を用いたものであるため、参考値に留まる。

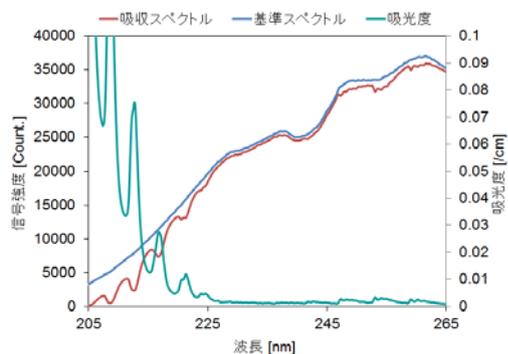


図 17 対象ガスの吸収スペクトルと吸光度パターン例

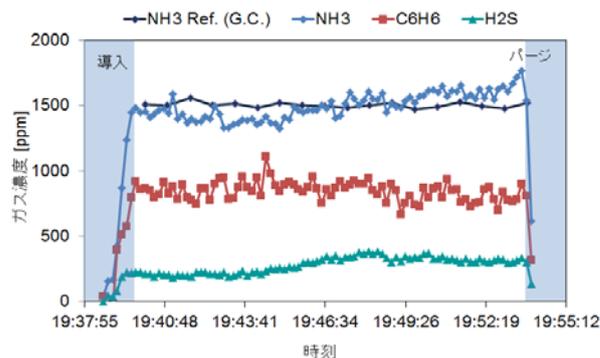


図 18 高温雰囲気における NH₃、C₆H₆、H₂S 濃度トレンドグラフ

図 17 により、本装置を用いて、高温ガス中においても光送受信機能が維持され、良好に吸収スペクトルが取得できることがわかる。図 18 により、3 成分のガス濃度を同時に計測されていること、NH₃については既設のガスクロによる指示値と良い一致を示すことがわかる。また、本装置を用いることで、既設の分析計に対し 5 倍以上の高い時間分解能が実現されていることがわかる。

以上から、本装置による高温ガスを対象としたマルチガス濃度計測機能が検証された。

5. 結論

紫外吸収分光法を用いて、高温雰囲気中におけるマルチガス濃度計測を目的とした、小型且つ低コストなガスセンサに関する研究開発を行い、以下の成果を得た。

- (1) 本体寸法 213×125×75mm、重量 1460g、センサチップ寸法 30×67×13mm、重量 52g により構成されるガス濃度計測装置を開発し、既存のガス分析計に対し大幅な小型化、低コスト化を実現した。
- (2) 本装置を用いて、光路長 320mm のセンサチップにより NH₃ 及び SO₂ ガスの検出限界 1ppm 以下が実現可能であることを検証した。
- (3) 室温環境において、SO₂、NO、NO₂ による混合ガス濃度計測を行い、それぞれのガス濃度を同時に定量化できることを検証した。
- (4) 200℃の高温環境において混合ガス濃度計測を行い、光送受信が良好に機能すること及び、それぞれのガスを分離して同時に定量化

できることを確認した。

今後は、各種ガスのデータベースの整備やフィールド試験を実施し、既存のガス分析計の代替えを目指し、実用化研究を進める予定である。また、工業・医療関係等、他分野への適用に向けた可能性調査を進める予定である。

【謝辞】

本研究の一部は、平成 24・25 年度経済産業省「地域イノベーション創出実証研究補助事業：小型光学式マルチガスセンサの製品化研究」の一環として行われたものであり、ご協力いただいた関係者各位に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- [1] 朝日 一平, 杉本 幸代, 二宮 英樹, 下川 房男, 高尾 英邦, 大平 文和, 筒井 靖之, 林 宏樹, 今野 隆: “マイクロマシン技術を用いた小型光学式マルチガスセンサ [II]: ラマン散乱型と紫外吸収分光型ガスセンサの特性”, 電気学会論文誌 E, センサ・マイクロマシン部門誌, Vol.133, No.9, pp. 260-266(2013)
- [2] 福地哲生, 二宮英樹: “高濃度 SO₂ 含有ガス中における微量 NH₃ の紫外分光測定”, 電気学会論文誌 A, 基礎・材料・共通部門誌, Vol.131, No.7, pp. 540-546(2011)
- [3] F. Chen, D. judge, C. Wu, J. Caldwell :”Low and room temperature photo absorption cross sections of NH₃ in the UV region”, *Planetary & Space Sci.*, Vol.47, pp.261-266 (1999)
- [4] HITRAN database : NH₃, Cheng (2006), 298K, 140-230nm
- [5] HITRAN database : SO₂, Vattulainen (1997), 293K, 195-350nm
- [6] HITRAN database : NO, Thompson (1963), 298K, 186-227nm
- [7] HITRAN database : NO₂, Schneider (1987), 298K, 200-710nm
- [8] HITRAN database : H₂S, WuChen (1998), 295K, 160-260nm
- [9] HITRAN database : Cl₂, Hubinger Nee (1995), 298K, 190-500nm
- [10] HITRAN database : CO₂, Shemansky (1972), 298K, 169.57-300.00nm

[11] HITRAN database : O₂, Yoshino (1992), 300K, 199.8-202.6nm

[12] HITRAN database : OCS, Wu(1999), 295K, 200-260nm

[13] N. Higashi, H. Yokota, S. Hiraki, Y. Ozaki: “Direct Determination of Peracetic Acid, Hydrogen Peroxide, and Acetic Acid in Disinfectant Solutions by Far- Ultraviolet Absorption Spectroscopy”, *Anal. Chem.*, Vol.77, No.7, pp.2272-2277 (2005)

学位取得のお知らせ

四国総合研究所では平成26年度に1名が学位を取得されましたのでお知らせいたします。

学位取得者：朝日 一平

論文：「ガス濃度計測技術の高度化に向けた
機能集積型微細光学デバイスに関する研究」

論文提出先：香川大学

取得学位：博士（工学）

取得日：平成27年3月24日

取得者略歴：

平成9年3月 国立高松工業高等専門学校機械工学科卒業

平成23年4月 ㈱四国総合研究所入社 電子技術部配属

光計測技術に基づくリモートセンシング、ガス可視化等に関する
研究開発に従事

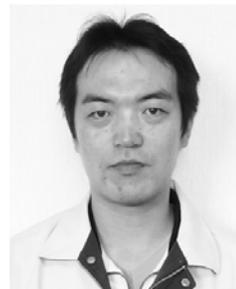
平成24年4月 香川大学大学院工学研究科

知能機械システム工学専攻博士後期課程入学

平成27年3月 香川大学大学院工学研究科

知能機械システム工学専攻博士後期課程修了

現在、電子技術部 研究員



最後に執筆者、編集ならびに審査にあられた方々のご協力に対して厚くお礼申し上げます。

研究期報 第102号 (無断転載を禁ず)

編集兼発行人 松浦芳彦
株式会社四国総合研究所

発行 株式会社四国総合研究所
〒761-0192
香川県高松市屋島西町 2109 番地 8
TEL (087) 843-8111
E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp