

加熱変換方式による可搬型 SO₃ 濃度測定装置の開発

(株)四国総合研究所	エネルギー技術部	市川 幸司
(株)四国総合研究所	エネルギー技術部	海稻 隆成
(株)四国総合研究所	電子技術部	杉本 幸代
(株)四国総合研究所	電子技術部	朝日 一平

キーワード :	空気予熱器	Key Words :	Air preheater
	酸性硫酸		Acid ammonium sulfate
	SO ₃ 濃度		Sulfur trioxide concentration
	加熱変換		Thermal conversion
	電気炉一体型プローブ		Electric furnace integrated probe
	可搬型測定装置		Portable analyzer

Development of a Portable SO₃ Analyzer Based on Thermal Conversion

Shikoku Research Institute, Inc., Energy Engineering Department

Koji Ichikawa, Takashige Kaine

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics Technology Department

Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi

Abstract

We developed a new portable SO₃ analyzer based on the thermal conversion technique (SO₃ to SO₂), using an electric furnace integrated probe, in order to monitor SO₃ concentration through a long term in a gas duct of a coal-fired power plant. The analyzer measures concentration of SO₂ converted from SO₃ by heating in every two hours.

In general, SO₃ is the most difficult gas species to sample and analyze in exhaust gases of a boiler, because it is a very unstable and corrosive substance. A chemical reaction of SO₃ and NH₃ generates high-adhesive acid ammonium sulfate, which causes a blocking trouble of the air preheater. Accordingly, the exhaust gas is sampled regularly at an inlet of the preheater and SO₃ is measured manually in a chemical laboratory. However, it is time consuming work to be done by chemical specialists, and a continuous monitoring is not possible with the method.

In this paper, we describe the portable SO₃ analyzer with the electric furnace and with a laser-type SO₂ analyzer (a commercial product). It was confirmed that the SO₃ analyzer can realize a stable sampling of the exhaust gas and can monitor SO₃ concentration continuously for nearly one year.

1. はじめに

一般に石炭火力発電所のボイラ排ガス処理系統には、大気汚染物質であるNO_x(窒素酸化物)の低減用として脱硝装置が設置され、また燃焼用空気との熱交換による排ガスの熱回収用としてAH(空気予熱器)が設置されている。このAHの運用に最も大きな影響を与える排ガス中の成分は、SO₃(三酸化硫黄)とNH₃(アンモニア)である。特にSO₃は非常に不安定な物質で腐食性が強く、脱硝用として煙道内に注入されたNH₃と反応して粘着性の高いNH₄HSO₄すなわち酸性硫酸を生成し、プラントの安定運転を阻害する要因となっている。

排ガス中に含まれるSO₃とNH₃の濃度測定は、従来から手分析によって定期的実施されてきたが、現場での排ガス採取と分析室での中和滴定等を経て濃度値が得られるまでに長時間を要することから、ボイラの運転状態に応じた濃度変化の傾向を十分に把握できていないのが実情である。

このため、SO₃濃度およびNH₃濃度の傾向監視用として、保守点検の容易な連続測定装置の開発が望まれており、また煙道内における濃度分布の確認用として、現場での操作性が高く移動測定に適した可搬型装置へのニーズも高い。ボイラ排ガス処理系統の概略および脱硝装置各部(以下、脱硝各部)における排ガス測定座の配置例を図1に示す。

筆者らは、排ガス微量成分の中でも特に測定が難しく、課題となっていたSO₃測定およびNH₃測定の両テーマについて長年に亘って取り組んできた。

本稿では、長期傾向監視を目的とした可搬型SO₃濃度測定装置の開発状況について紹介する。まず装置開発の背景、測定原理、基本仕様について説明し、次に実験室および脱硝装置出口(以下、脱硝出口)での各種試験結果を示す。その結果を踏まえ、実用性能に関する考察と今後の装置活用に向けた展望を述べる。

2. 開発の背景

2.1 SO₃濃度とNH₃濃度の測定ニーズ

ボイラ排ガス中に含まれる代表的な大気汚染物質であるNO_xの濃度を低減するため、ボイラ出口には脱硝装置が設置されている。この脱硝装置が所期の性能を発揮するためには、プラント運転状況の変化に応じてNH₃注入量を最適制御し、かつ脱硝用の触媒層に対してNH₃を均等に分散注入し、NO_xと過不足なく反応させる必要がある。

しかし、制御遅れ等によるNH₃の過剰注入や経年劣化等による脱硝触媒の性能低下が生じた場合、脱硝出口における未反応のリークNH₃濃度が上昇し、SO₃および水分と反応して(NH₄)₂SO₄すなわち硫酸や上述の酸性硫酸が生成される。硫酸は化学的に安定しており、粘着性もなく処理しやすい物質である。一方、中間生成物として存在する酸性硫酸は粘着性が高く、排ガス中の煤塵とともに後段のAHに流入し、内部の熱交換エレメントに付着して閉塞を引き起こすほか、電気集塵器の電極等にも付着固化して荷電集塵性能を低下させる主要因となっている。

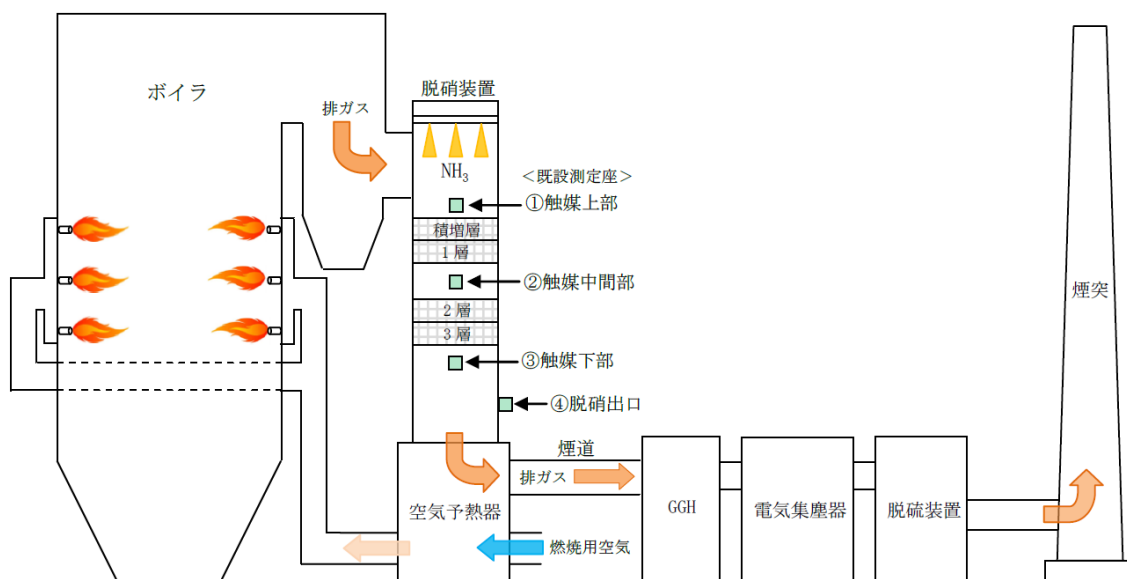


図1 ボイラ排ガス処理系統と脱硝装置各部の排ガス測定座

近年、設備面の対策として、AH差圧上昇時に水洗を行うことで閉塞物を除去するOSW(運転中AH水洗装置)の導入事例が報告されている。SO₃とNH₃の両濃度を把握できれば、それに基づく燃焼調整やNH₃注入量調整によって事前に差圧上昇を抑制できる可能性があり、閉塞の未然防止によるAHの安定運転ならびにOSW運転回数の低減によるコストダウンを期待できる。¹⁾

2.2 装置開発の経緯

SO₃濃度測定に関しては、紫外域・赤外域の吸収分光方式に基づく研究事例が報告されていることから、当初は同方式の活用について検討したが、排ガス中に存在する干渉成分の影響等により現場適用は難しいことが分かった。またレーザー光を照射してSO₃固有の散乱光を検出するラマン散乱方式も知られているが、その散乱光は微弱であり検出感度が課題となるため、現時点では適用が難しい状況である。

そこで筆者らは、新たに加熱変換方式を考案して、後述のとおり傾向監視用の可搬型SO₃濃度測定装置(試作装置)を開発し、現在、長期フィールド試験を実施中である。この方式では、サンプルガスを加熱して同ガス中に含まれる微量のSO₃をSO₂に変換し、それに伴うSO₂の増分に基づいてSO₃濃度を測定する。なお、加熱変換方式には、2系統SO₂差分測定方式と1系統SO₂増分測定方式の2種類があり、現場適用の過程で前者から後者に移行したので、その詳細については後述する。

一方、本稿の主題ではないがNH₃測定に関しては、レーザー吸収分光方式の採用により、代表点における長期傾向監視用として常設型NH₃測定装置を実用化し、H22年から四国電力(株)橋湾発電所で運用中である。また複数個所を対象とした移動測定用として、可搬型NH₃濃度測定装置も開発し、H29年から同発電所の脱硝各部(上部・中間部・出口)でNH₃測定試験に活用している。高価な脱硝触媒の取替周期延長や部分取替によるコスト低減の実現に向けて、脱硝各部におけるNH₃濃度データを収集蓄積し、触媒性能の定量的評価指標としての妥当性・有効性を検証中である。²⁾

2.3 SO₃濃度測定手法の比較

SO₃濃度の測定方法として、本研究では加熱変換方式を考案・採用したが、一般的には光学的手法である吸収分光方式やラマン散乱方式のほか、化学

反応を利用した方式が知られている。

(1) 吸収分光方式

測定対象の吸収波長に応じて、紫外吸収分光方式と赤外吸収分光方式の二つの方法がある。

紫外吸収分光方式では、波長200nm帯の紫外領域にSO₃の吸収波長が存在することから、この吸収特性を利用してSO₃を測定する。重水素ランプを光源とした装置開発の報告事例はあるが、実用化には至っていない。この帯域ではSO₃とSO₂の吸収波長が重複しているため、高濃度のSO₂が混在する排ガスを対象としたSO₃測定への適用は基本的に難しいと考えられる。³⁾

赤外吸収分光方式では、波長7μm帯の赤外領域にSO₃の吸収波長が存在することから、この吸収特性を利用してSO₃を測定する。この帯域ではSO₃とSO₂の吸収波長の重複が比較的少ないため、排ガスを対象としたSO₃測定に適用可能である。QCL(量子カスケードレーザー)を光源とする装置開発の事例が報告されており、徐々に製品化も進んでいるが、今のところ現場での実用に耐える測定装置は存在しない。⁴⁾⁵⁾

(2) ラマン散乱方式

もう一つの光学的なSO₃測定方法として、ラマン散乱方式が知られている。これはレーザー照射に伴う散乱光のスペクトル特性(ラマンシフト)を利用する方法である。紫外域におけるSO₃とSO₂のラマン散乱光は、0.1nmの波長分解能で分離でき、SO₂の影響なしにSO₃を測定可能であることが報告されている。しかし、低濃度における散乱光は極めて微弱であるため、検出感度が課題となっており、その解決に向けて感度の高い共鳴ラマン散乱方式の研究が進められている。⁶⁾

(3) 化学反応方式

加熱サンプリングしたガスをアルコール液に溶かし、溶液中で硫酸となったSO₃をバリウム酸化物と反応させ、遊離した酸性イオンの吸光度を測定することにより、SO₃濃度を算出する方式である。

同方式に基づく装置を長期稼働させる際には、定期的な試薬の補充が必要である。また煙道内が正圧の場合にはサンプリングが不安定となり、現場適用が難しくなる可能性が指摘されている。

なお、筆者らの実用化研究における取組みは、現場での連続稼働・保守軽減を前提に、一貫して

化学的アプローチ(接触測定)から物理的アプローチ(非接触測定)への移行という方針に基づいており、今回の装置開発に関しても全く同様の認識である。

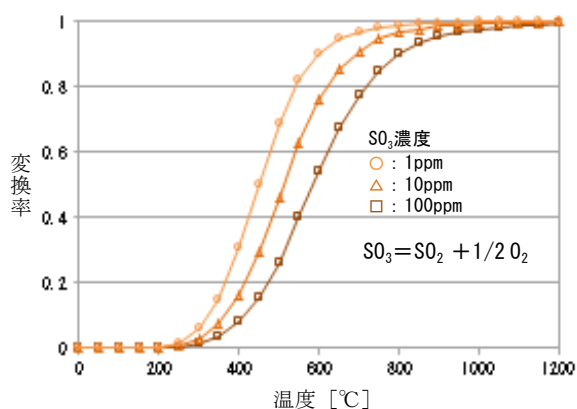
2.4 加熱変換方式の採用と改良の経緯

上述した光学的手法の実情と筆者らの基本方針を踏まえ、今回の装置開発では、主要部を市販品で構成でき、現時点で最も実用性が高いと考えられる加熱変換方式を採用した。

同方式では、サンプルガスを所定の温度に加熱して、触媒なしでサンプルガス中の SO₃ を SO₂ に変換し、それに伴う SO₂ 濃度の増分を算出して SO₃ 濃度を測定する。⁷⁾⁸⁾⁹⁾

サンプルガス中に SO₃ と SO₂ が共存する場合、両者の存在比率はガス温度に応じて変化することが知られている。SO₃ 濃度 1ppm・10ppm・100ppm の各ケースにおける存在比率(変換特性)の計算値を図2に示す。SO₃ 濃度によって特性に若干の差異は生じるが、いずれのケースにおいても、ガス温度 300℃では変換率が1割未満であり、ガス温度を 1000℃まで上げると、計算上はほぼ全ての SO₃ が SO₂ に変換される。なお、この計算値にサンプル流量は加味されていない。

同図では SO₃ 濃度(1~100ppm)に関わらず、ガス温度 800℃で9割以上が SO₂ に変換されているが、実際にはサンプル流量の影響等で変換率は大きく低下する。筆者らは試行錯誤の結果、例えばサンプル流量が 0.5L/min の場合、ガス温度 950℃前後から SO₂ への変換現象が始まり、8割以上の変換率を得るためには 1100℃程度までガス温度を上げる必要があることを確認済みである。



(※ ㈩四国総合研究所化学バイオ技術部提供の計算式による)

図2 SO₃→SO₂ 変換率の温度依存性(計算値)

(1) SO₃加熱変換・2系統SO₂差分測定方式

サンプルガスを加熱系と非加熱系の2系統に分岐し、両系統における SO₂ 濃度の差分から等価的に SO₃ 濃度を測定する方式である。

同方式では、図3に示すとおり加熱系においてサンプルガスを所定温度まで加熱し、触媒なしで SO₃ を SO₂ に変換する。この SO₂ 濃度と非加熱系における SO₂ 濃度との差分を求めることにより、SO₃ 濃度をリアルタイムに測定できる。

開発当初は同方式の現場適用を試みたが、サンプル系統差や計器个体差の影響を顕著に受け、測定精度を維持できないことから、適用は難しいと判断し、現場での実用性が高いと考えられる後述の1系統SO₂増分測定方式に移行した。

(2) SO₃加熱変換・1系統SO₂増分測定方式

サンプル系統を分岐せず、1系統におけるサンプルガス温度を一定の時間サイクルで上下させ、それに伴う SO₂ 濃度の変化(加熱時の増分)に基づいて等価的に SO₃ 濃度を測定する方式である。

同方式では、図4に示す1系統において、図5に示す電気炉温度の上下パターン(①②)を2時間サイクルで繰り返しながら、1系統における SO₂ の増分(図中の実線矢印)を算出する。SO₃ 測定周期は、1サイクルに要する時間で決まり、リアルタイム性は損なわれるが、測定原理・装置構成ともにシンプルであり、系統差や計器个体差の問題を解消可能である。なお、本稿では加熱器として電気炉を使用している。

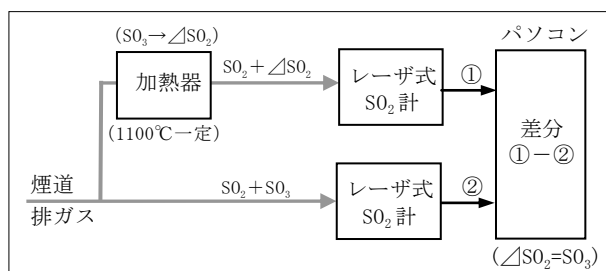


図3 SO₃加熱変換・2系統 SO₂ 差分測定方式

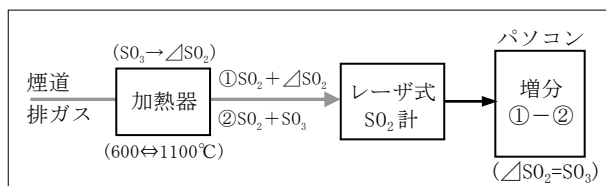


図4 SO₃加熱変換・1系統 SO₂ 増分測定方式

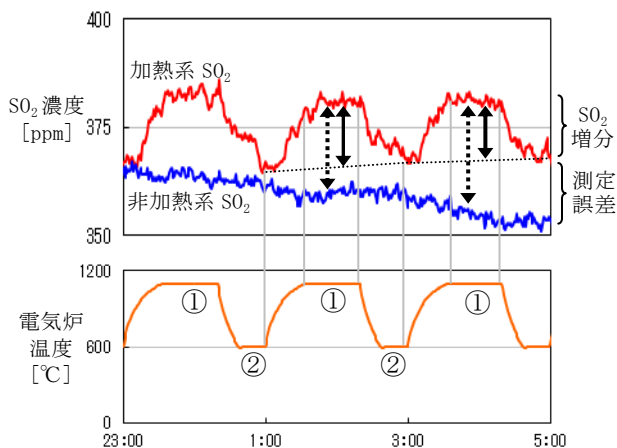


図5 1系統 SO₂ 増分測定方式の効果

図5中のSO₂濃度および電気炉温度のトレンドは、2系統SO₂差分測定方式と1系統SO₂増分測定方式の比較という観点から、後者の優位性を事前確認するために実施した現場試験データの一例である。前者の2系統SO₂差分測定方式では、加熱系と非加熱系のSO₂差分(図中の点線矢印)を算出する。この場合、加熱変換現象に伴うSO₂増分(SO₃→SO₂)以外の要因、すなわちサンプル系統差や計器個体差の影響を顕著に受け、図中に示すとおり測定誤差が生じる。これに対して1系統SO₂増分測定方式であれば、1系統つまり図中における加熱系SO₂の増分(実線矢印)を算出するので、原理的にこのような影響を受けずに測定できることから、実用性の高い方式であると言える。

3. 試作装置の設計製作

上述の経緯を経て、SO₃加熱変換・1系統SO₂増分測定方式に基づく試作装置を設計製作した。

3.1 基本仕様

試作装置は、電気炉一体型プローブと測定制御装置から構成されており、煙道の測定座に同プローブを挿入して排ガスを吸引・加熱し、SO₃濃度を測定できる仕様となっている。装置の基本構成を図6に、外観を図7に示す。

同装置の基本動作は、加熱変換部の電気炉温度を600°Cから1100°Cまで上げてサンプル排ガス中のSO₃をSO₂に変換し、それに伴うSO₂濃度の増分(SO₃濃度相当分)を測定するという極めてシンプルなものである。また、全体の消費電力を1500W未満に抑えることで、通常のAC100Vコンセント電源で使用できる装置となっている。

3.2 装置各部の詳細仕様

(1) 電気炉一体型プローブ

電気炉とプローブを一体化した構造となっており、サンプリング機能とSO₃加熱変換機能を備えている。

なお、試作装置の連続稼働性能は、同プローブの主要部品である電気炉と加熱管の耐久性によって制約されるため、これら部品の長寿命化は重要な研究課題である。

(a) 電気炉

SO₃加熱変換性能を確保し、かつ消費電力の低減を図るため、小型軽量で応答の速いセラミック管状電気炉を採用した。同電気炉は炉内寸法140mm・口径16mm・電気容量300W・常用最高温度1100°Cとなっている。

電気炉温度の上下パターンすなわち高温側と低温側の温度設定については、600⇔1100°Cのパターンを基本としてきたが、後述のとおり加熱変換性能と電気炉寿命の両面を考慮すると、900⇔1080°Cのパターンが現実的であると考えられる。

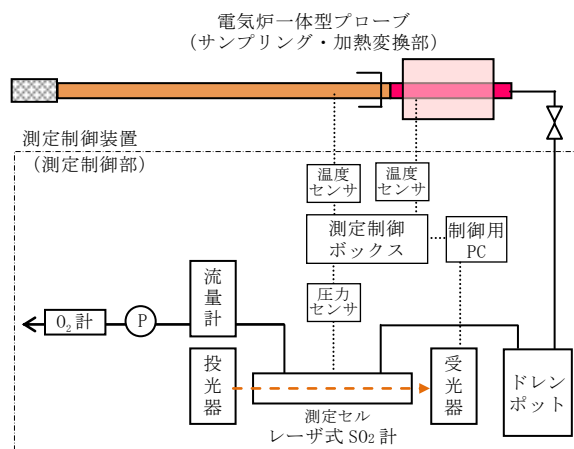


図6 試作装置の基本構成

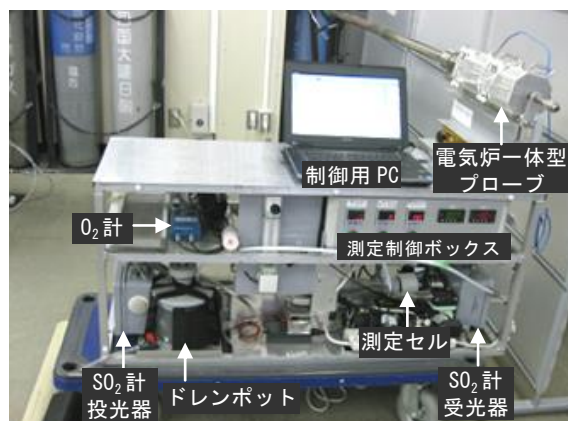


図7 試作装置の外観

(b) 加熱管

1000℃を超える高温の電気炉内を貫通する加熱管については、様々な試行錯誤を重ねた結果、カンタル管にアルミナ管を挿入する二重構造のカンタル外管・アルミナ内管方式を採用した。同方式であれば、耐熱性・耐腐食性・気密性ともに高く実用的である。

外管のカンタル管はサンドビック製AF(φ15・耐熱温度1400℃)、内管のアルミナ管はニッカト一製SSA-S(φ11・耐熱温度1700℃)である。カンタルの化学的特性はSUS316やSUS304に若干劣るが、実際にサンプル排ガスと接触するのは内側のアルミナ管であり、耐腐食性に関する問題は生じない。またカンタル管を高温で使用した場合、表面の酸化皮膜が剥離するが、その剥離物(アルミナ)は非導電性で量も少ないため、SUSのように多量の導電性スケールが生成されて地絡等が問題となることもない。

電気炉温度の上下に伴うカンタル管の膨張伸縮は、同管の亀裂損傷要因となっていたが、上述の上下パターン変更等により大幅に改善された。なお、プローブ挿入に関しては、既開発の可搬型NH₃濃度測定装置と同様に、金属管嵌合接続方式を採用し操作性の向上を図っている。

(2) 測定制御装置

(a) レーザ式SO₂計

SO₂測定に関しては、耐煤塵性能が高く複雑な前処理を必要としないセル分離型シングルパス・レーザ吸収分光方式を採用し、現場での連続稼働性や保守性を高め、かつ装置の小型軽量化を図った。

中枢のガス検知部には、ICL(インターバンドカスケードレーザ)を搭載したレーザ式SO₂計を使用しており、中赤外域の吸収特性を利用して高精度のSO₂測定が可能である。光源のICLは冷却装置が不要であり、低電圧で発振可能な小型のレーザである。

上記SO₂計の仕様は、測定精度：FS±1%、ドリフト：FS±2%、応答時間：3secとなっており、従来の非分散型赤外線吸収式SO₂計と同等の測定性能を備え、かつ応答性の高い計器であると言える。

サンプル排ガスが流入する測定セルについては、透明の塩ビ製セル(φ48×L500mm、両端CaF₂ガラス)を設計製作した。セル両端の窓材については、GeやZeSnと比較して赤外域の透過率は若干低下す

るが、特殊コーティング(DLC)が不要で比較的安価なCaF₂ガラスを採用した。

なお、排ガスサンプルの最終ラインにO₂計を取付け、気密性(エアリーク)を常時確認できる仕様となっている。

(b) 制御用PC・測定制御ボックス

制御用PCはレーザ式SO₂計のデータ等を収集して各種演算・表示処理を実行する。測定制御ボックスには、電気炉・プローブ温度の調節器やセル内サンプル圧力の表示器等が収納されている。

制御用PCからレーザ式SO₂計・温度調節器・圧力表示器にコマンドを送信してデータを取得し、トレンドグラフ(リアルタイム/ヒストリカル)を表示する仕様となっている。また、圧力等に応じた各種補正機能のほか、スペクトル波形記録・表示機能も備えている。測定画面を図8に示す。

また、電気炉温度の上下パターン、すなわち高温側・低温側の温度および継続時間は画面上で任意に設定できる。高温側1100℃で継続時間70min、低温側600℃で継続時間50minのパターンを図9に示す。

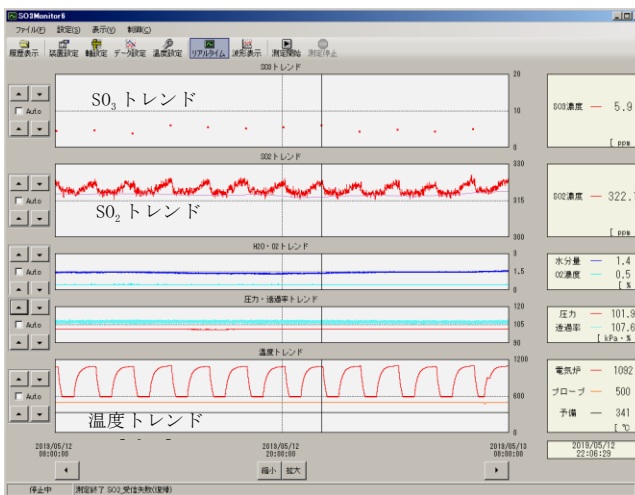


図8 測定画面

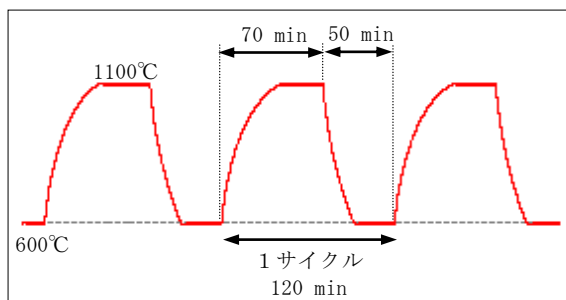


図9 電気炉の温度上下パターン

4. 試作装置の性能評価

実験室および現場(脱硝出口)で試作装置の性能評価試験を行い、以下のとおり概ね良好な測定結果が得られている。

なお、各試験におけるサンプル流量は、装置側 0.5L/min、手分析側 3.0L/min 一定である。

4.1 実験室での性能評価

酸化触媒として V₂O₅(五酸化バナジウム)を充填した SO₃ 発生装置から SO₃ ガスを供給し、様々な条件で試作装置の性能評価試験を実施した。

(1) 基本性能試験

326ppm 一定の SO₂ ガスを SO₃ 発生装置に供給し、同装置の温度等を調整して 20ppm 相当の SO₃ ガスを発生させ、試作装置に通気して測定試験を行った。使用した標準ガスは SO₂ 濃度 326ppm・O₂ 濃度 2% (N₂ ベース) である。試験状況を図 10 に示す。

電気炉の温度上下パターン (600⇔1100℃) に連動して SO₂ 濃度が増減し、加熱変換現象 (SO₃→SO₂) が繰り返し生じていることを確認できた。SO₃ 測定値は 17ppm 前後で安定推移している。試験データは図 11 の 0:00~8:00 に示すとおりである。

(2) 電気炉温度パターンの影響評価試験

上述のとおり、電気炉の常用最高温度は 1100℃ となっているが、長寿命化のためには高温側の温度設定を 1100℃ よりも下げて使用する方が望ましい。

そこで、上記の基本性能試験と同じ条件で SO₂・SO₃ 混合ガスを供給し、3種類の温度上下パターン (600⇔1100℃、600⇔1080℃、600⇔1060℃) で試験を行った。試験データを図 11 に示す。

また、実際に加熱変換が始まる温度は 950℃ 前後であることから、低温側の温度設定については若干余裕をみて 900℃ 程度が望ましい。このように低温側をできるだけ高めに設定しておけば、その分だけ温度上下幅が縮小され、電気炉の負担を軽減できる。

そこで、更に3種類の温度上下パターン (900⇔1100℃、900⇔1080℃、900⇔1060℃) で試験を行った。試験データを図 12 に示す。



図 10 実験室での試験状況 (SO₃ 発生装置使用)

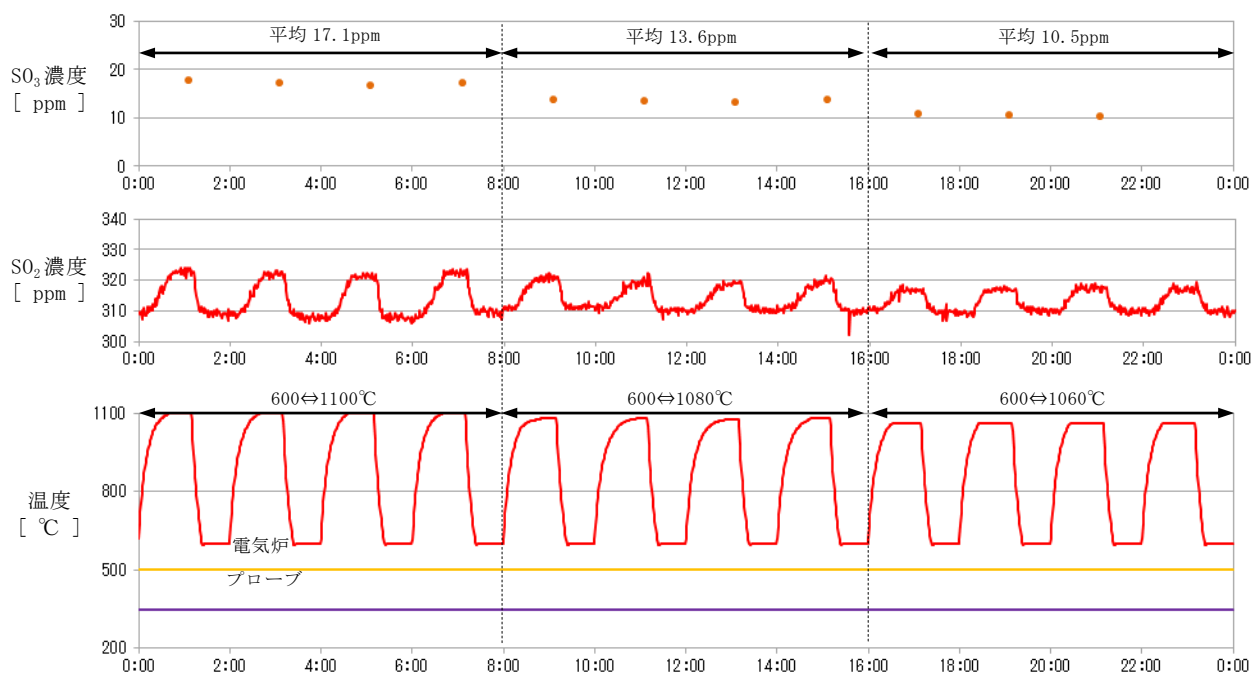


図 11 基本性能試験および低温側 600℃ 設定における電気炉温度パターンの影響評価試験

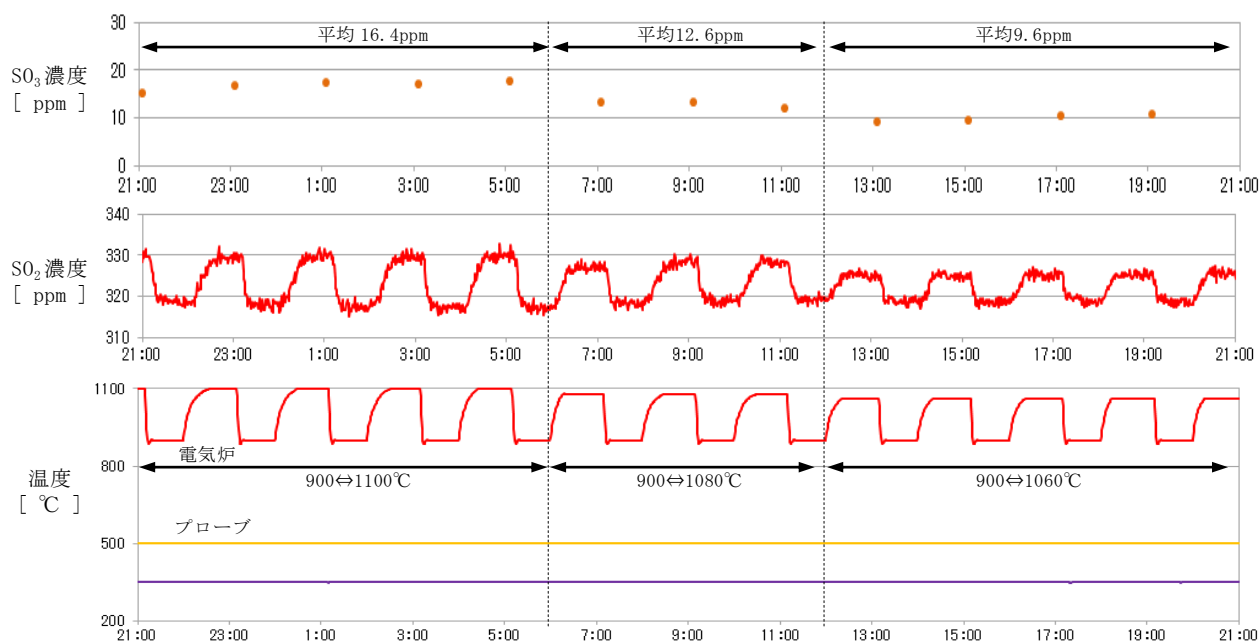


図 12 低温側 900°C設定における電気炉温度パターンの影響評価試験

各パターンにおいて明確に加熱変換現象を検知できており、SO₃測定値は高温側1100°Cで16ppm、1080°Cで13ppm、1060°Cで10ppm前後となっている。いずれにしても手分析値を真値として、測定値を補正する必要があるが、加熱変換性能と電気炉寿命の両面を考慮すると、900⇔1080°Cのパターンが最も現実的ではないかと推察される。

なお、図 11(低温側 600°C設定)と図 12(低温側 900°C設定)の SO₃ 測定値を比較すると、前者の方が 1ppm ほど高めとなっている。実用上の支障はないと考えられるが、再現性の確認も含め、試験検討の必要がある。

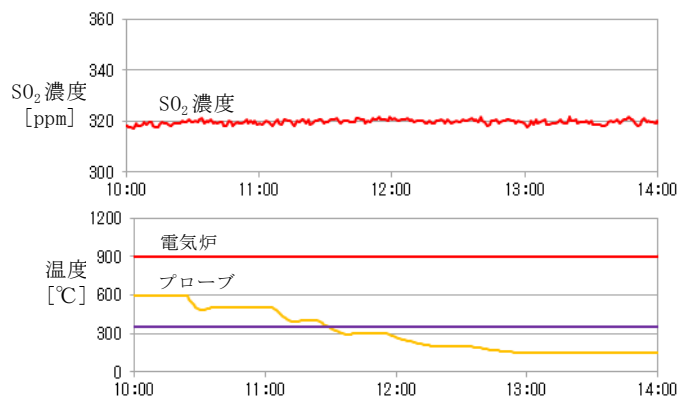
(3) プローブ温度の影響評価試験

上述した電気炉温度パターンの評価試験と同様の濃度でガスを供給し、電気炉温度が900°C一定および1080°C一定の条件において、それぞれプローブ温度を600°Cから150°Cまで段階的に下げながら測定試験を行った。ここではSO₃の酸露点を考慮して、プローブ温度を150°C以上に設定しておく必要がある。試験データを図13に示す。

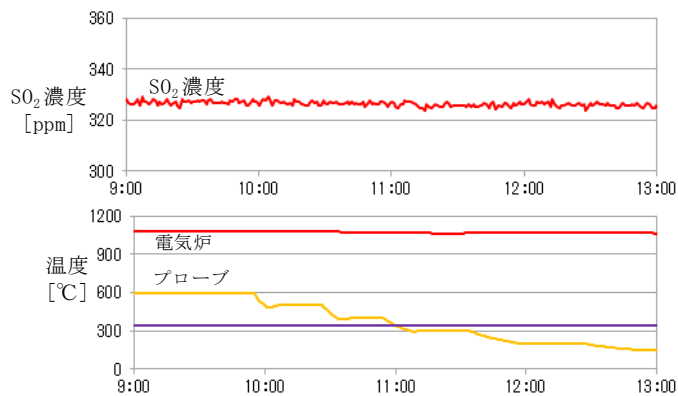
いずれの温度条件でもSO₂測定値は変化なく安定推移しており、実験室においてプローブ温度の影響がないことを確認した。

なお、実験室ではプローブ全体をほぼ一様に加熱できるが、現場では煙道内の温度勾配が顕著に影響して、プローブにも温度勾配が生じる。これ

に伴い、プローブ内部でSO₃が生成される可能性があるため、後述のとおり十分な試験検討が必要であると考えられる。



(a) 電気炉 900°C一定



(b) 電気炉 1080°C一定

図 13 プローブ温度の影響評価試験

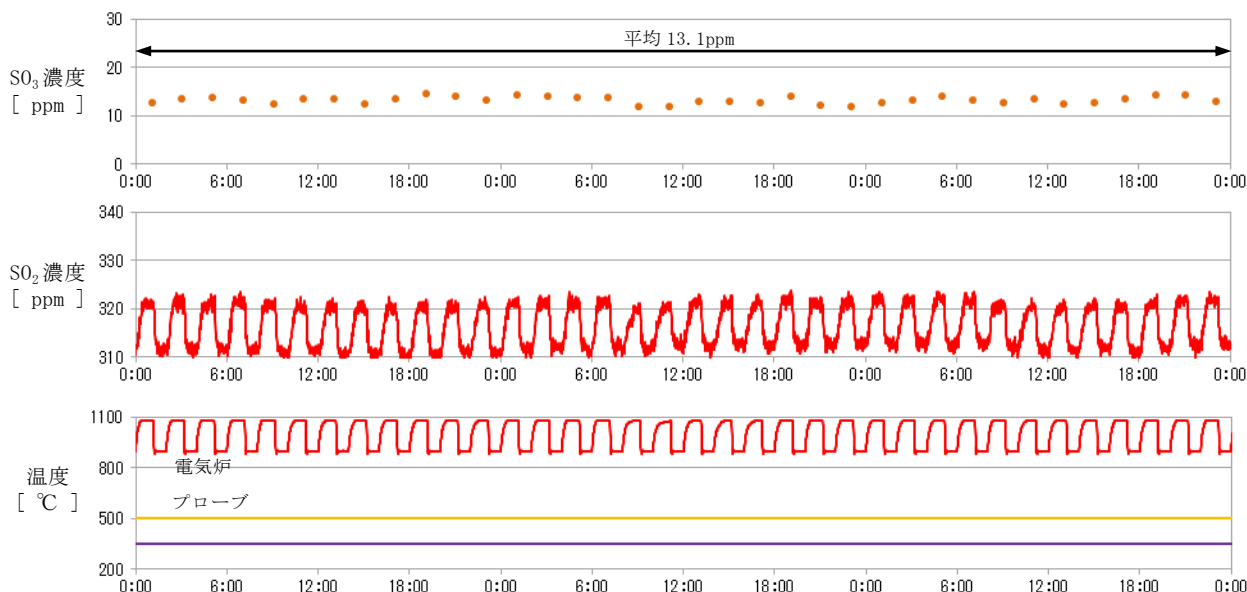


図 14 実験室での連続稼動試験(900⇔1080°C)

(4) 連続稼動試験

上述の電気炉温度パターン評価試験を踏まえ、900⇔1080°Cのパターンで連続稼動試験を行った。SO₃測定値は13ppm前後で安定推移しており、試作装置の性能は良好であることを確認した。3日間の試験データを図14に示す。

(5) 手分析との比較試験および測定下限の確認

5ppm一定のSO₂ガスをSO₃発生装置に供給して、同装置の温度等を微調整しながら、0~5ppm相当のSO₃ガスを試作装置と手分析サンプリング装置に並列通気し、測定値と手分析値の比較試験を行った。

使用したSO₂標準ガスはSO₂濃度5ppm・O₂濃度2% (N₂ベース)である。電気炉の温度上下パターンは600⇔1100°Cとした。試験システムを図15に、試験結果を図16に示す。

測定値が手分析値よりも20%ほど低めとなっていることから、電気炉の常用最高温度1100°C

でも加熱変換性能が不足している可能性がある。しかし、両者には非常に高い相関性があり、また0ppmと1ppmの差異も確実に検知できている。

これらの結果から、低濃度のSO₃を対象とした傾向監視装置としては、十分な性能を備えていると言える。

なお、手分析サンプリングの方法は凝縮法である。サンプルガスをスパイラル管に通気して凝縮させ、管内面に付着したSO₃を水で洗い流し、その際に生じる硫酸の濃度を中和滴定によって測定し、それをSO₃濃度としている。ボイラ排ガス中には10%程度の水分が含まれており、スパイラル管内面にSO₃が凝縮付着するが、実験室でSO₃発生装置から供給するガスには水分が含まれていない。このため、図15に記載のとおり加湿装置を使ってサンプルガス中に水分を供給し、スパイラル管で捕集できるようにしてサンプリングを行った。

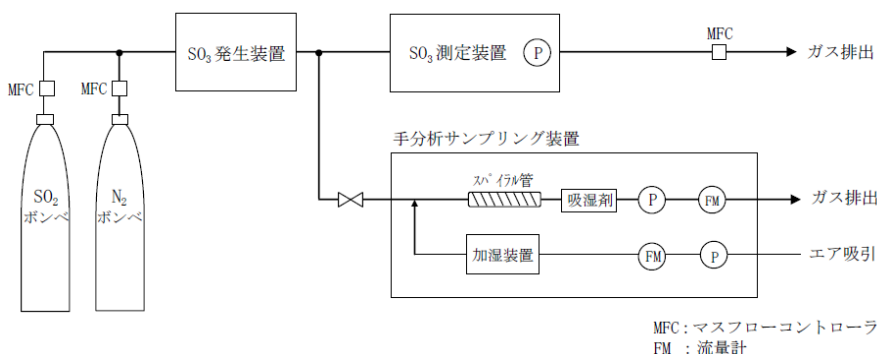


図 15 手分析との比較試験系統図

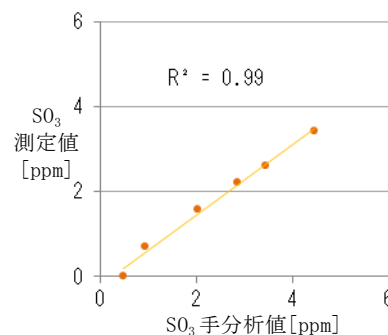


図 16 手分析と測定値の相関

4.2 現場での性能評価

四国電力(株)橘湾発電所の脱硝出口に試作装置を設置して長期フィールド試験を行い、手分析値や各種プラントデータと比較照合しながら実用性能を検証した。実験室での性能評価を踏まえ、現時点における同装置の基本仕様を表1に示す。

(1) 長期フィールド試験

脱硝出口で試作装置の長期稼働性能を確認したほか、SO₃測定値と各種プラントデータとの相関性について調査検討中である。耐久性を考慮して温度上下パターンは900⇄1080℃とした。

同装置の長期稼働性能は、電気炉一体型プローブすなわち電気炉(電熱線)と加熱管(カンタル管)の寿命に制約されるが、これまでの試験結果から、ほぼ1年間の長期稼働に耐えることを検証済みである。直近(H30年1月～H31年1月)に実施した長期フィールド試験における稼働日数を表2に、試験状況を図17に示す。

(2) 手分析との比較試験

電気炉一体型プローブを挿入している測定座に隣接する測定座に、手分析用の加熱プローブを挿入してサンプリングを行い、試作装置の測定値と手分析値との比較試験を実施した。試験状況を図18に、試験データを図19(a)(b)の上段に示す。

2日間に亘って比較試験を行った結果、実験室と同様に測定値と手分析値には高い相関性があることを確認できた。また後述のとおり、両者ともAH入口ガス温度やAHガス差圧に連動した挙動を示している。

(3) プラントデータとの相関性について

収集したSO₃測定データと各種プラントデータとの比較照合を行った。

図19(a)(b)の手分析比較試験では、負荷変化が生じ、SO₃濃度がAH入口ガス温度やAHガス差圧

と明確に連動しており、高い相関性があることを確認した。

一方、負荷一定時における測定例を図20に示す。この場合、AH入口ガス温度やAHガス差圧はほぼ一定で推移しており、その両者とSO₃測定値との相関性は低い。SO₂濃度とSO₃測定値には十分な相関性があることを示唆するデータが得られている。

なお、負荷変化時におけるSO₂濃度とSO₃測定値の相関グラフは割愛するが、負荷一定時と同様に両者の相関性を確認済みである。

表1 試作装置の基本仕様

測定原理	SO ₃ 加熱変換・1系統SO ₂ 増分測定方式
サンプリング方式	電気炉一体型プローブによる加熱吸引
測定レンジ	0～100ppm (測定下限:1ppm)
測定周期	2時間
寸法・重量	装置本体: W1130×H500×D370mm・60kg 電気炉一体型プローブ: φ150×L1800mm・10kg

表2 長期フィールド試験における稼働日数

期間	稼働日数	稼働状況
1/10～4/23	105日	連続測定試験
4/23～5/31	—	中間点検のため測定中断
5/31～6/21	22日	連続測定試験
6/21～7/2	—	定例の排ガス測定に伴う中断
7/2～1/11	197日	連続測定試験
合計	324日	—



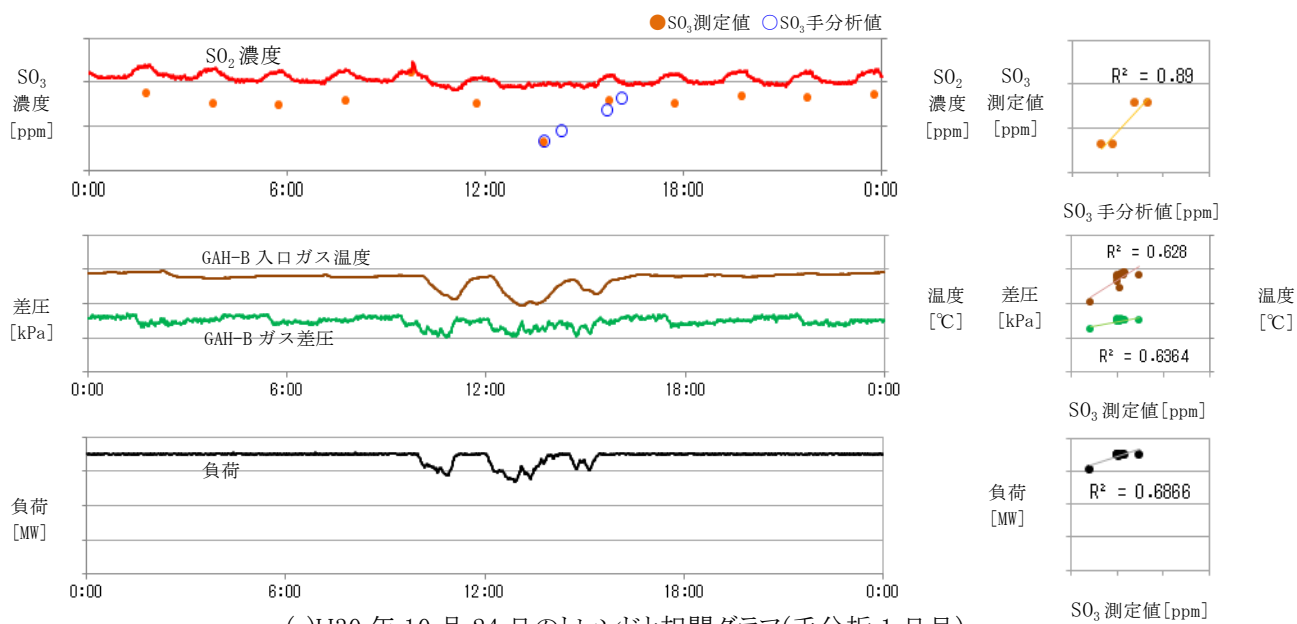
図17 長期フィールド試験状況



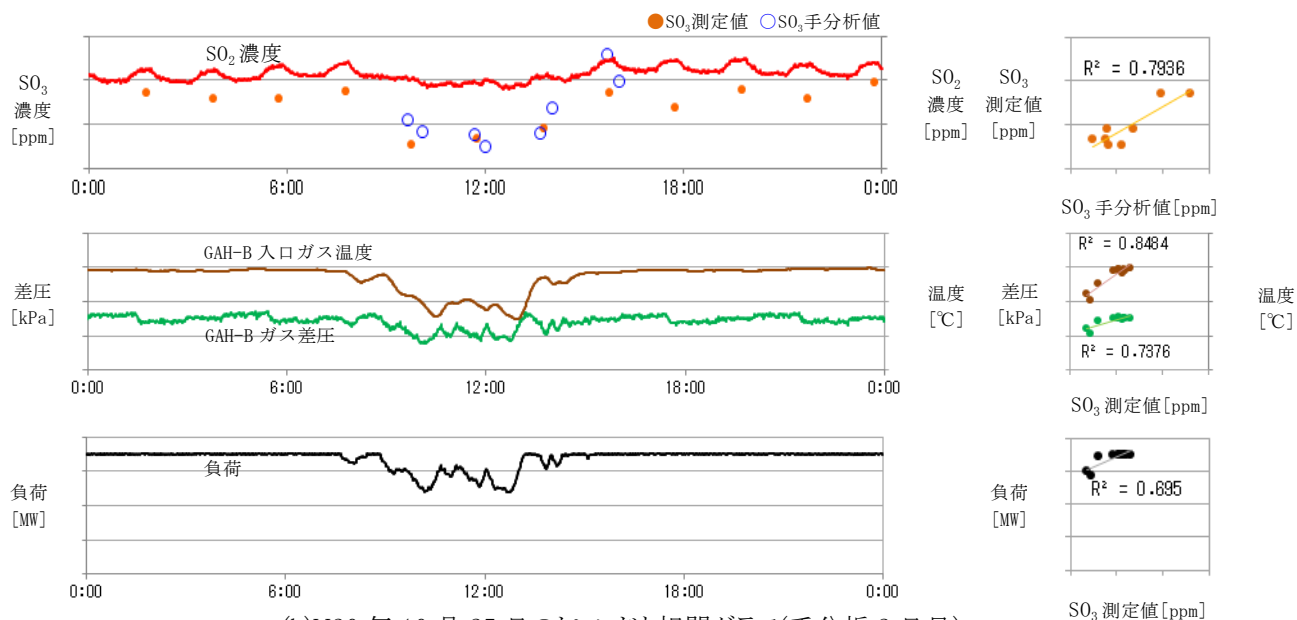
(a)サンプリング状況

(b)SO₃ 捕集用スパイラル管

図18 手分析比較試験状況



(a)H30 年 10 月 24 日のトレンドと相関グラフ(手分析 1 日目)



(b)H30 年 10 月 25 日のトレンドと相関グラフ(手分析 2 日目)

図 19 負荷変動時における測定データ(SO₃ 測定値と手分析値・AH ガス温度・ガス差圧との関係)

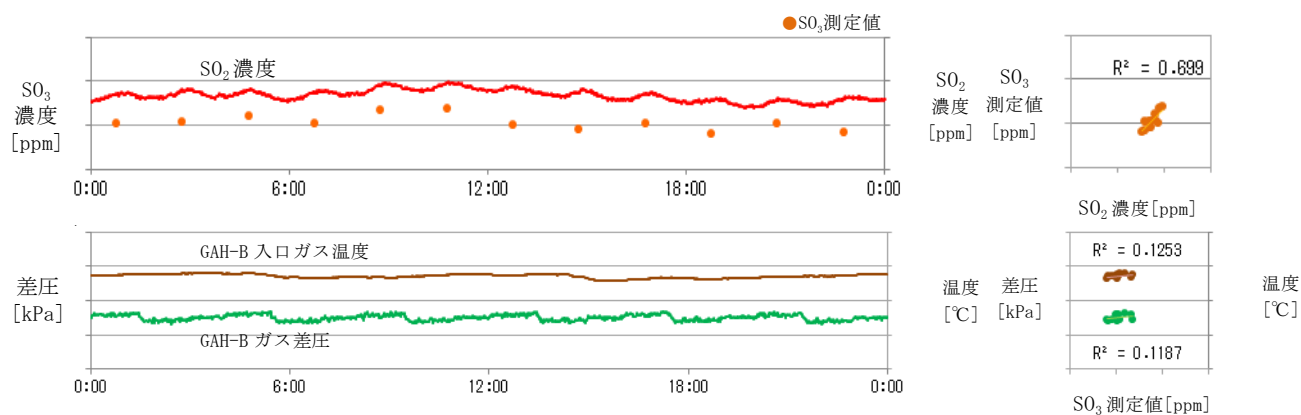


図 20 負荷一定時における測定データ(SO₃ 測定値と SO₂ 濃度・AH ガス温度・ガス差圧との関係)

5. 考察と展望

実験室および現場での各種試験結果を踏まえ、試作装置の実用性能について考察し、今後の装置活用に関する可能性と展望を以下に述べる。

5.1 試作装置の実用性能評価

(1) 測定性能について

(a) 実験室での測定性能

実験室での加熱変換現象の再現性および手分析値との相関性から考えて、傾向監視用としての基本性能は十分であると言える。測定値が手分析値よりも若干低めとなっている原因としては、加熱変換率の不足すなわち SO₃ の一部が SO₂ に変換されずに残っている可能性が高いと考えられる。

試作装置には小型軽量の電気炉を使用しており、その常用最高温度 1100℃ が制約となっている。これを更に高温域まで加熱すれば変換率が向上する可能性はあるが、大型で大容量の電気炉が必要となることから、当面は手分析値を真値として測定値を係数補正する方法が現実的であると思われる。

(b) 現場での測定性能

現場での加熱変換現象の再現性および手分析値・プラントデータとの相関性から考えて、排ガスを対象とした実用性能は概ね良好であると言える。測定値は手分析値よりも若干低めとなったが、両者とも発電所が実施している非加熱サンプリング方式による定例の手分析値 (10ppm 未満) より高い値となっている。これに関しては、後述のとおりプローブ温度が微妙に影響していると考えられるため、同温度を変えながら、手分析値との比較試験を実施する必要がある。

なお、1系統 SO₂ 増分測定方式の試作装置は、その原理上、SO₂ 濃度が比較的安定して推移している状況を前提としており、SO₂ 濃度の急激な変動は SO₃ 測定誤差を生じる要因となる。試験データを見る限り、負荷変動やガス温度等が変動しても SO₂ 濃度が安定していれば、所期の測定性能を発揮できていることが分かる。2時間に1回の周期で手分析を実施しているというイメージであり、石炭火力プラントにおける SO₃ 濃度の長期傾向監視用として有効活用を期待できる。

(2) 電気炉温度設定の妥当性について

実験室での温度パターン比較試験における加熱変換状況、ならびに脱硝出口でのフィールド試

験における長期稼動状況から判断すると、900⇔1080℃パターンの妥当性は高いと考えられる。

以前は電気炉内の電熱線が膨張収縮を繰り返して変形し、カンタル管に接触して地絡原因となっていたが、低温側の温度設定を 600℃ から 900℃ に上げて温度上下幅を縮小したことにより、加熱変換性能を維持したまま、長期稼動性能の大幅な向上を図ることができた。

(3) プローブ温度の影響について

上述のとおり実験室においては、プローブ温度 150℃・200℃・300℃・400℃・500℃・600℃のいずれの設定でも測定性能に影響が生じないことを確認済みである。プローブ内でガスが接触する部分は全てアルミナ管であり、また標準ガス中には触媒作用をもつ成分が存在しないため SO₃ は生成されず、SO₂ 濃度が一定レベルで推移していると考えられる。

現場試験に際しては、このプローブ温度試験の結果を踏まえ、かつ触媒の存在下で SO₃ が最も生成されやすい 400℃ 前後の温度域を避けるため、プローブ温度を 200℃ に設定した。しかし、現場では煙道内における温度勾配の影響が生じ、実験室のようにプローブ全体を一樣な温度 (200℃) に保持することはできない。測定座の状況と煙道内の温度勾配データを図 21 に示す。

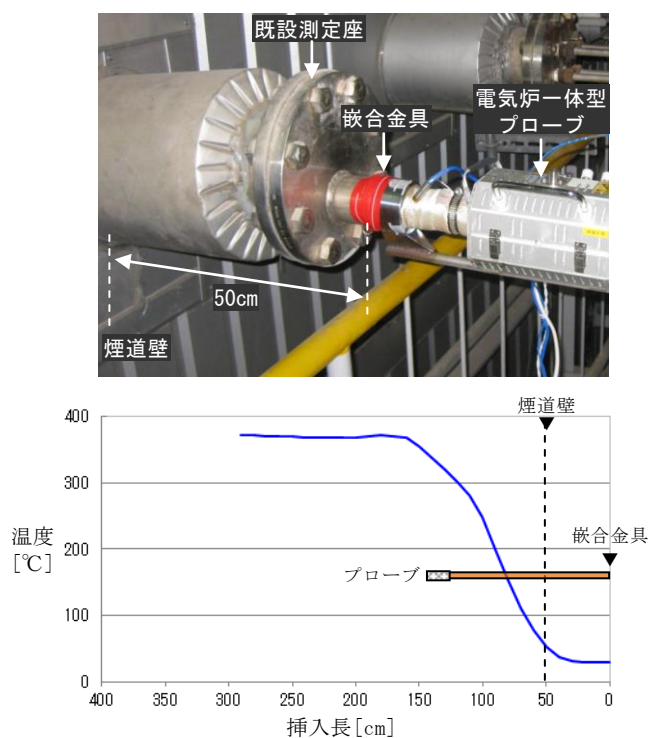


図 21 既設測定座の状況と煙道内のガス温度勾配

大まかな温度分布としては、煙道壁付近で50℃、煙道内1mで200℃、煙道内2mで370℃となっている。この温度勾配に応じて、プローブの一部が400℃前後の温度、すなわちSO₃が最も生成されやすい温度域となり、そこに触媒作用を有する排ガス成分が流入して、プローブ内でSO₃が生成されている可能性がある。

今後は、煙道内への挿入に伴う耐熱性の問題も考慮し、プローブ温度設定を段階的に上げながら引き続き十分な試験検討が必要である。

(4)小型軽量化について

試作装置の寸法・重量は表1に記載したとおりである。定点における長期傾向監視用としては、サイズに関する特段の問題は生じていないが、移動測定用の可搬型装置としては今のところ寸法・重量ともに大きい。

電気炉一体型プローブについては、現状のサイズで問題ないが、本体(測定制御装置)については大幅な小型軽量化が必要である。レーザ式SO₂計セル長の短縮やドレンポット容量の見直し等も含め、本体を現状の2/3程度まで小型軽量化する方向で検討していきたい。

5.2 試作装置の活用と今後の展開

ボイラ排ガス処理システムの効率的運用を念頭に、上述のとおり脱硝出口でSO₃濃度の長期連続測定を行い、各種プラントデータとの比較照合を中心にデータ解析中である。

試作装置を活用したSO₃濃度の傾向監視によるAH閉塞状況の定量的把握やボイラ燃焼調整の最適化の可能性について、長期的推移にも着目して以下のとおり調査検討を進めている。

なお、将来の展望として、加熱変換ではなくSO₃濃度を光学的に直接計測できる吸収分光方式とラマン散乱方式についても若干の考察を加える。

(1)プラントデータとの相関性について

(a) AH入口ガス温度・ガス差圧との相関

1日のトレンドにおける相関性は、前掲の図19に示すとおりである。また1週間トレンドの一例を図22に、その相関グラフを図23(a)に示す。

いずれのトレンドにおいても、SO₃濃度はAHガス温度に連動しており、両者には明確な相関性がみられる。AHガス温度もAHガス差圧も負荷に応じて変動しているが、SO₃測定値に直接影響しているのはAHガス温度であると考えられる。

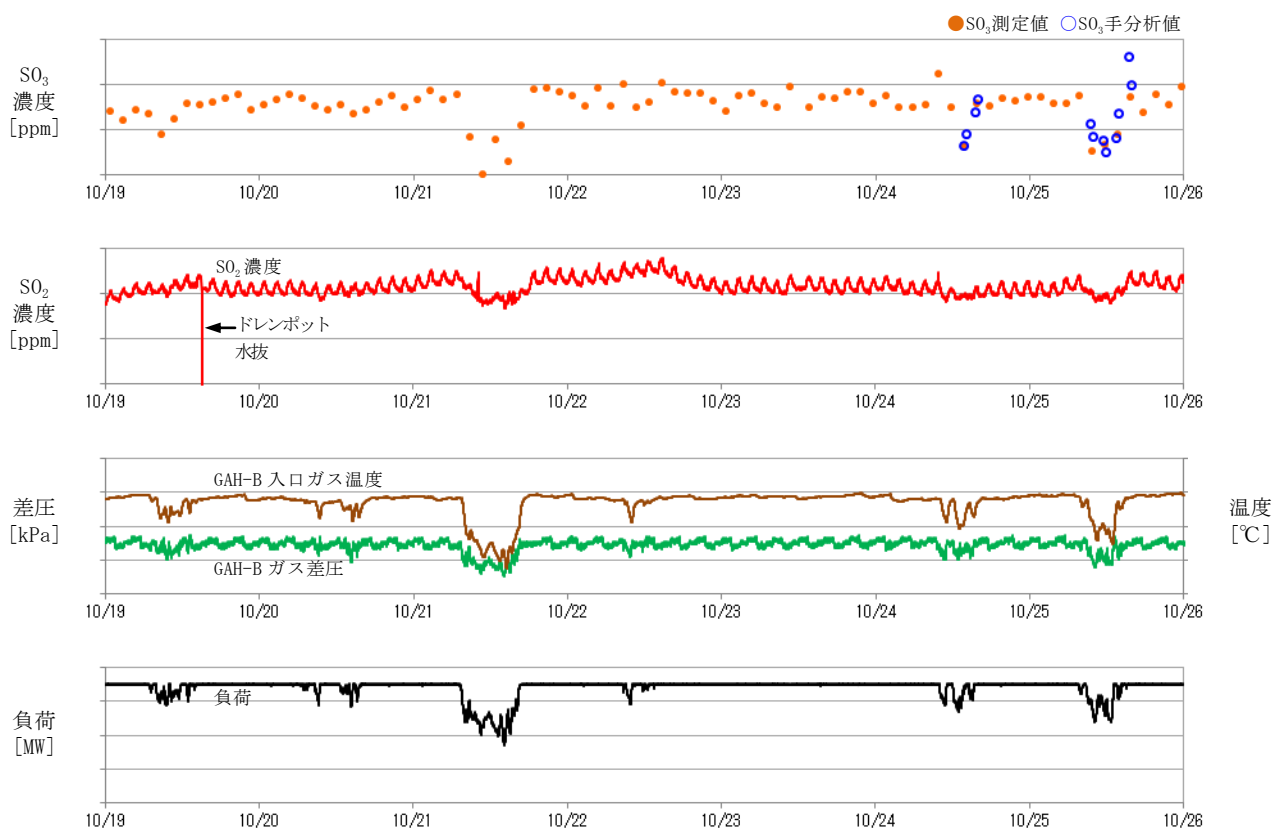
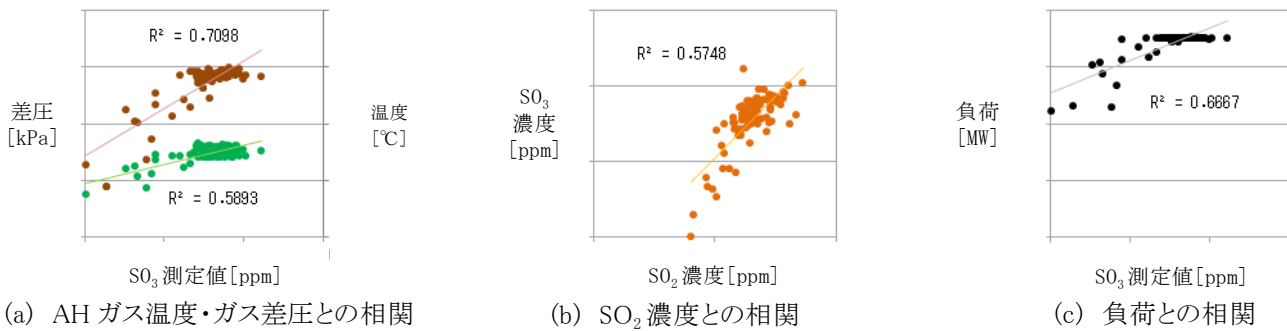


図 22 長期測定データの一例(H30年10月19日～10月25日)

図 23 SO₃ 測定値とプラントデータの相関

一方、SO₃濃度はAHガス差圧にも連動しており、両者には明確な相関性がみられる。このガス差圧の挙動は、AHの閉塞状況ではなく、負荷すなわちガス流量に連動しており、今のところSO₃濃度との直接的な関係はないと考えられる。

(b) SO₂濃度との相関

ボイラにおけるSO₂・SO₃転換率は3%程度であると言われており、この転換率がほぼ一定であるとすれば、SO₂濃度とSO₃濃度には相関が生じるはずである。1日のトレンドにおける相関性については、前掲の図20に示すとおりである。また1週間トレンドの一例を図22に、その相関グラフを図23(b)に示す。

転換率を3%として、図22のトレンドにおけるSO₂濃度レベルからSO₃濃度を推定すると、今回のSO₃測定値・手分析値ともに、この推定値よりも高めとなっているが、SO₂濃度とSO₃濃度には想定どおり明確な相関性がある。

(2) 1系統SO₂増分測定方式の優位性と課題

筆者らは上述のとおり、加熱変換の原理に基づくSO₃測定において、2系統SO₂差分測定方式の課題を解消するため、1系統SO₂増分測定方式を考案・採用した。

1系統化によって現場での測定誤差を抑制でき、長期連続稼動性能が高く、かつ装置の大幅な簡素化および低価格化が可能となることから、実用面での優位性は高いと言える。リアルタイム性が失われることは同方式のデメリットであるが、長期傾向監視用としては、2時間周期の測定で実用上の問題はないと考えられる。

SO₂計のドリフト等によりSO₂濃度の絶対レベルが変化した場合でも、1系統であれば電気炉の高温時と低温時における相対的なSO₂濃度差(SO₃濃度)を算出するので、その原理上、ある程度の精度を

保った状態で傾向監視機能を維持できる。また、電気炉の温度パターンに連動したSO₂濃度変化(加熱変換現象)をPC画面上で確認できることから、装置の健全性チェックも容易である。

これに対して、2系統差分測定の場合は、SO₂計ドリフトに伴うSO₃測定値(SO₂差分値)の変動が生じて、それがドリフトによる誤差なのか、実際にSO₃が変化しているのか即座に判断できない。

(3) 吸収分光方式とラマン散乱方式の可能性

SO₃濃度の連続測定方法としては、本稿で述べた加熱変換方式が現時点で最も有効と考えられるが、将来的には変換過程を経ないSO₃の直接計測を目指すべきである。その具体的手法として、前述の吸収分光方式とラマン散乱方式について鋭意検討していきたい。

吸収分光方式に関しては、QCLを用いてSO₃の7.14μm付近の吸収帯を利用する方法が有望である。これまでに実験室レベルでの原理的な有効性は確認されており、今後は現場への適用可能性検証を進める必要がある。

ラマン散乱方式に関しては、共鳴ラマン効果を利用して散乱光を大幅に増強させることにより、SO₃の直接測定を実現できる可能性がある。この共鳴ラマン効果は、対象分子の吸収帯に一致した波長の励起光を照射することによって生じる。SO₃の吸収帯は210nm付近から短波長側の深紫外域に存在するが、先行研究事例がないため、深紫外波長可変レーザー等を使って共鳴によるラマン散乱光の増強効果について原理検証から着手しなければならない。

未知の分野であるが、1ppm未満の領域を対象とした遠隔でのリアルタイム測定の可能性を秘めており、将来に向けた有望な基礎技術の一つとして期待は大きい。¹⁰⁾¹¹⁾

6. まとめ

SO₃加熱変換・1系統SO₂増分測定方式による長期傾向監視用のSO₃濃度測定装置を試作し、その実用性能を検証した。プローブ温度の影響や装置サイズ面で課題はあるが、手分析値や各種プラントデータとの高い相関性を確認できており、傾向監視装置として良好な試験結果が得られた。

今後も橘湾発電所の脱硝出口で引続き測定試験を実施し、長期傾向監視用および手分析代替用として完成度の高い装置に仕上げる予定である。

別途開発の可搬型NH₃濃度測定装置と併せて、本装置の有効活用により、ボイラ排ガス処理系統の運用効率化に貢献していきたい。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部からの委託を受け実施した。装置開発および現場試験にご協力いただいた関係各位に深く感謝の意を表す。

一連の装置開発に際し、あらゆる局面において終始異才を発揮し続けたマイクロ電子(株)の門脇渉氏、独自の個性と情熱をもって測定制御装置の製作に打込んだ(株)ブレインズの小野実氏、卓越した技術者魂でプローブ製作等々に心血を注いであさった(株)テクノ・サクセスの福田和秀氏、常に工夫を凝らし様々な条件で手分析試験を鋭意実施して下さった四電ビジネス(株)の前田博史氏、SO₃・SO₂変換率の計算式について貴重な示唆を与えて下さった(株)四国総合研究所の柳原哲氏と塩崎景子氏、レーザ式ガス分析計に関する最新情報等を適宜提供いただいた西華産業(株)および中外テクノス(株)の関係各位に深く感謝の意を表す。(株)四国総合研究所の市川祐嗣氏からは共鳴ラマン散乱と英文アブストラクトに関して繊細な示唆を与えられた。また排ガスSO₃測定の重要性に逸早く着目し、研究テーマとしての道を切り開いた元(株)四国総合研究所の多田安伸氏の類まれなる見識と先見の明に大いなる敬意を表したい。

最後となったが、本研究の発端を辿ろうとすれば、元(株)四国総合研究所の二宮英樹氏(電子技術部主席研究員)・重本直也氏(化学技術部長)ならびに(一財)電力中央研究所の福地哲生氏(上席研究員・故人)、この3名の研究者が成し遂げてきた業績に負うところまさに絶大である。「加熱変換は正しい」これが福地氏の遺言であった。

基礎研究分野での長年に亘る彼らの活躍があればこそ、今回の装置開発があると思う。この場を借りて心からお礼申し上げたい。

【参考文献】

- 1) 久次米、島尾：「橘湾発電所空気予熱器の運転中水洗装置における実運用試験結果について」, 火力原子力発電, Vol. 66, pp. 124-128 (2014)
- 2) 市川、海稻：「レーザ吸収分光方式による可搬型 NH₃ 濃度測定装置の開発」 四国電力・四国総研研究期報, Vol. 107, pp. 19-28 (2017)
- 3) 倉田、伊澤、草間、鈴木：「SO₃ 連続分析計の開発」, 石川島播磨技報 Vol. 43, No. 2, pp. 52-57 (2003)
- 4) T. A. Berkoff, J. Wormhoudt, R. C. Miake-Lye : "Measurement of SO₂ and SO₃ using a tunable diode laser system", SPIE Proceedings, Vol. 3534, pp. 686-693 (1999)
- 5) 福地：「赤外波長可変レーザーを用いた SO_x の赤外吸収分光計測」, 電気学会論文誌 A, Vol. 129, pp. 809-814 (2009)
- 6) 二宮、八重嶋、福地：「火力発電所排煙成分のレーザー計測」, レーザ研究, Laser Review, pp. 300-304 (2006)
- 7) Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A., and Glardorg P. : "Thermal Dissociation of SO₃ at 1000- 1400K", J. Phys. Chem. A, pp. 6654-6659 (2006)
- 8) 福地、二宮：「紫外吸収分光法と加熱変換を用いた SO₃ 濃度測定」, 電気学会論文誌 A, Vol. 126, pp. 977-982 (2006)
- 9) 二宮、福地、川田：「排ガス中の SO₃ 濃度測定手法の開発」 四国電力・四国総研研究期報, Vol. 89, pp. 6-11 (2007)
- 10) E. T. H. Chrysostom, N. Vulpanovici, T. Masiello, J. Barber, J. W. Nibler, A. Weber, A. Maki, T. A. lake : "Coherent Raman and Infrared Studies of Sulfur Trioxide", Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 210, pp. 233-239 (2001)
- 11) 朝日、杉本ほか：「共鳴ラマン効果による微量有害物質遠隔計測に向けた基礎検討」, 第 36 回レーザセンシングシンポジウム予稿集, B03, pp. 14-15 (2018)