

研 究 期 報

No. 110

令和元年 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 1 1 0 号 目次

ラマンイメージングによる管内気体拡散挙動の可視化と濃度分布計測 1

Visualization of diffusion behavior and measurement of concentration
distribution of gas in a pipe by Raman imaging

土壌の透気係数および拡散係数の計測手法に関する研究 12

Research on measurement method of air permeability coefficient and
diffusion coefficient of soil

加熱変換方式による可搬型 SO₃ 濃度測定装置の開発 25

Development of a Portable SO₃ Analyzer Based on Thermal Conversion

レーザー吸収分光方式による硫化水素測定装置の開発 40

Development of a Hydrogen Sulfide Analyzer Based on Laser Absorption
Spectroscopy

ラマンイメージングによる管内気体拡散挙動の可視化と濃度分布計測

目 的

本研究では、従来の接触式ガスセンサ等を用いた気流の可視化手法における課題を解決できる技術として、ラマンイメージング技術に基づく気流の可視化技術について、構造体内部の水素置換挙動の可視化を例にその有用性を実験的に検証する。本技術では、本来の流れ場へ一切干渉することなく、構造体内部における気体挙動の可視化と空間濃度分布の計測が可能である。

主な成果

1. ラマンイメージングシステムの開発

構造体内部の気体の流れを、外部から非接触で可視化するラマンイメージングシステムを開発した（図1）。本システムは、Nd:YAG レーザ第3高調波を光源として、シート状に整形したビームを観測空間へ照射する。レーザ光軸に対し直角方向から ICCD 検出器を用いて、対象分子からのラマン散乱光を画像として取得する構成となっている。

2. 模擬配管の構築

本研究では、構造体として配管構造を例に、その内部の気流をラマンイメージングにより観測するための模擬配管を構築した（図2）。模擬配管は、生成する流れの再現性を高めるための配管設計、バルブ選定等がなされており、ラマンイメージングとのマッチングを図るため、配管構造の一部にレーザ光を導入する窓が設けられ、配管の観測部は、ラマン散乱波長の透過率が高い石英で製作されている。

3. 管内水素置換挙動の可視化

ラマンイメージングシステムと模擬配管を組合せた実験装置を構築し、各種条件下における管内気流の可視化を行った。本稿では水素をターゲットとした場合を例に、本装置を用いることで、鮮明なラマンイメージ及び空間濃度分布の経時変化が取得できることを実験的に検証した（図3）。本成果は、他の可視化手法では実現が困難であり、特に水素をはじめとする幾つかの分子種を対象とする場合については、本手法でのみ実現できるものである。

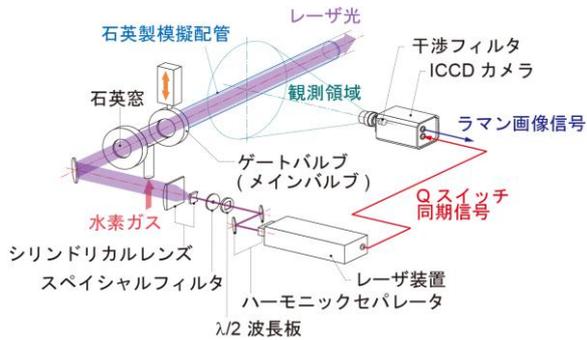


図1 ラマンイメージングシステム

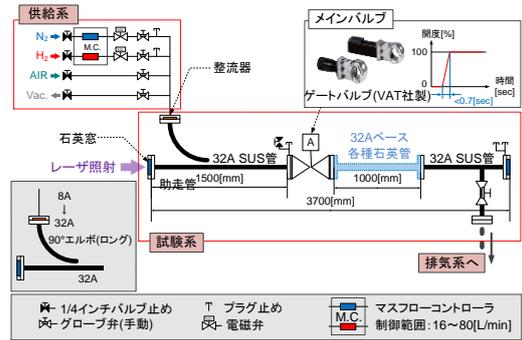


図2 模擬配管の構成

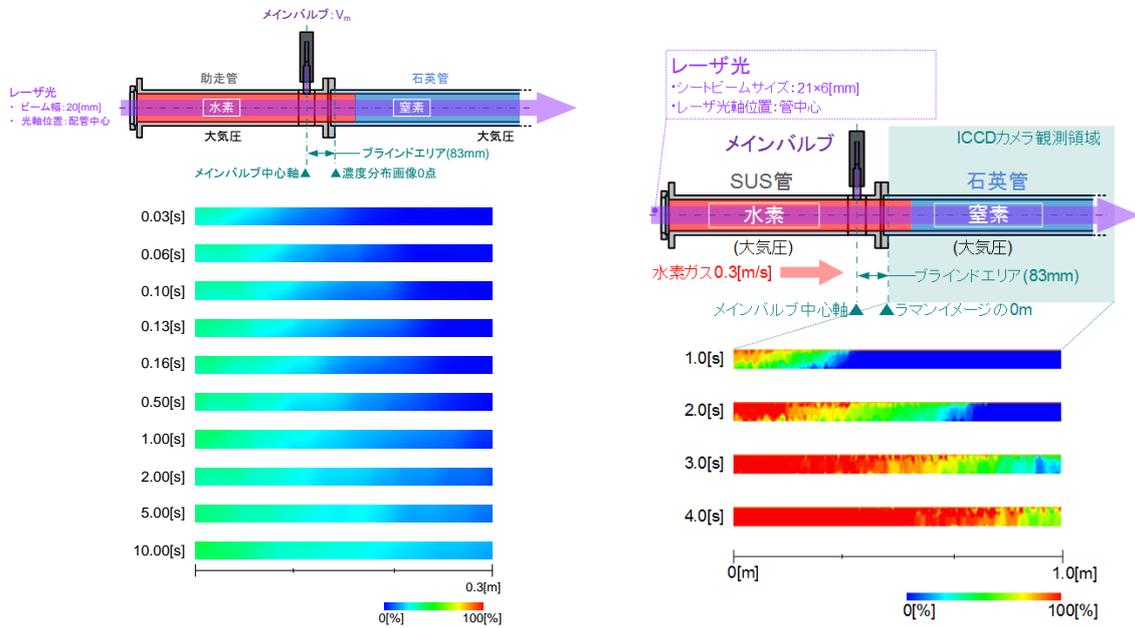


図3 管内水素置換挙動の可視化事例
(左：移流を伴わない場合，右：移流を伴う場合)

研究担当者	朝日一平，杉本幸代 (株式会社四国総合研究所 電子技術部)
キーワード	レーザーラマン分光法，ラマンイメージング，空間濃度分布，水素，管内気体拡散挙動
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 企画部 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]

土壌の透気係数および拡散係数の計測手法に関する研究

目 的

埋設ガス導管の保守管理等における安全性の課題は未だ多い。土中のガスの挙動は実現場の土壌種、状態が様々に異なることから、一様に定めるのは困難である。本研究は埋設ガス導管等の技術基準の整備に資することを目的とし、通常のアスファルト舗装下の地中におけるガス拡散挙動を把握する上で必要な土壌の基礎的パラメータである透気係数・拡散係数の計測手法の開発について報告する。

主な成果

1. 透気係数計測手法の開発

一般的な道路舗装構造の構成要素である真砂土、碎石、アスファルトの透気係数計測を目的として、透気係数計測装置及び計測手法を開発し、透気係数の計測を行った。真砂土の透気係数計測結果は、締固め度に大きく依存する結果となり、通説と一致する傾向を示した。碎石の透気係数はその粒度分布から推定される妥当な値であった。アスファルトの透気係数は、試料を用いたラボ内の計測では、サンプルごとのばらつきが大きいことが分かった。

2. 拡散係数計測手法の開発

一般的な道路舗装構造の構成要素である真砂土、碎石、アスファルトの拡散係数計測を目的として、拡散係数計測装置及び計測手法を開発した。装置と計測手法の妥当性を評価するため、含水比や密度等の条件変化がほぼ無視できる理想状態の土壌の模擬試料としてガラスビーズを用いて、基礎試験を行った後、地盤各層の試料の計測を行った。真砂土と碎石の相互拡散係数はアスファルトに比べて10倍以上あり、真砂土・碎石と比較するとアスファルトのガスの濃度上昇勾配が緩やかであるということが分かった。また、アスファルト舗装の有無による、地中ガスの閉じ込め効果などの漏えい・拡散の挙動の差異についての知見を得ることができた。

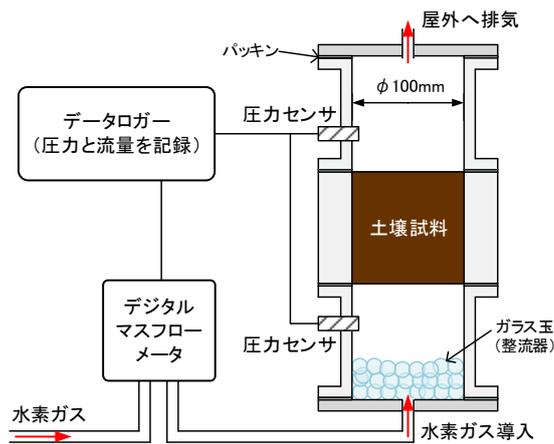


図1 透気係数計測装置の構成

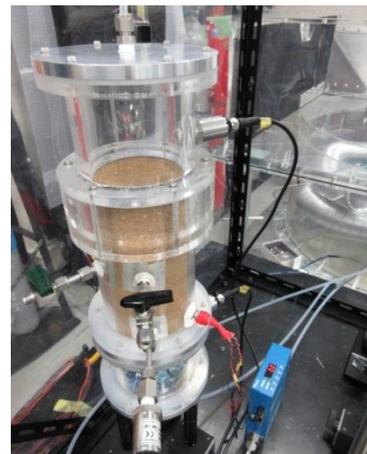


図2 透気係数計測装置の外観

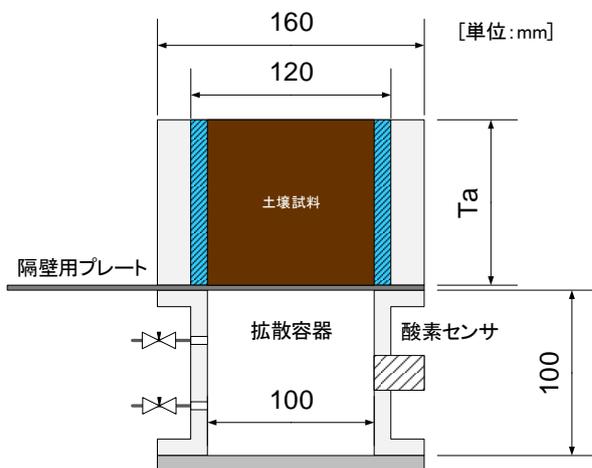


図3 拡散係数計測装置の構成

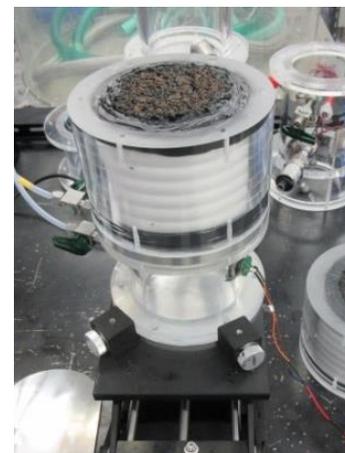


図4 拡散係数計測装置の外観

表1 透気・拡散係数計測結果

土壌試料	空隙率 [%]	透気係数 [m ²]	拡散係数 $D_e(H_2)$ [m ² /s]
真砂土(200mm)	23.64	2.4738E-11	1.5978E-05
碎石(200mm)	23.22	2.5865E-11	9.4884E-06
アスファルト(25mm)	6.90	1.7865E-12	6.1304E-07
アスファルト(100mm)	6.90	7.6432E-13	5.6919E-07

研究担当者	荻田将一, 市川祐嗣, 杉本幸代, 朝日一平 (株式会社四国総合研究所 電子技術部)
キーワード	透気係数, 拡散係数, 移流移動, 拡散移動, アスファルト混合物
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 企画部 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]

加熱変換方式による可搬型 SO₃ 濃度測定装置の開発

目 的

測定原理・装置構成ともにシンプルで現場使用に適した加熱変換方式の採用により、排ガス中の SO₃ 濃度を連続測定でき、かつ長期稼動に耐える可搬型の SO₃ 濃度測定装置を開発し、実験室および石炭火力発電所(脱硝装置出口)で実用性能を検証する。

主な成果

1. 試作装置の設計製作

石炭火力発電所における SO₃ 濃度の長期傾向監視を前提に、SO₃ 加熱変換・1 系統 SO₂ 増分測定方式を考案し、可搬型 SO₃ 濃度測定装置を設計・試作した。

同方式では、1 系統におけるサンプルガス温度を 2 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。試作した装置は、サンプリング・加熱変換部(電気炉一体型プローブ)と測定制御部(レーザ式 SO₂ 計・制御用 PC)で構成されており、排ガスを加熱サンプリングして SO₃ 濃度を測定できる。

2. 実験室での性能評価

SO₂ 標準ガスを SO₃ 発生装置(酸化触媒)経由で試作装置に供給し、SO₃ 濃度の連続測定試験を行った結果、測定値は安定して推移しており、基本性能は良好であることを確認した。また、測定値と手分析値との比較試験では、温度条件等の影響で測定値の方が 2 割ほど低い値となったが、両者に十分な相関性があることを確認した。なお、実験室における試作装置の測定下限は 1ppm である。

3. 現場での性能評価

四国電力(株)橘湾発電所の脱硝装置出口において、試作装置の長期フィールド試験を実施し、現場での総合的な性能評価を行った。

SO₃ 濃度の測定トレンドは、AH ガス温度・ガス差圧等のプラントデータに連動しており、測定値と手分析値との比較試験では両者の明確な相関性を確認できた。また約 1 年間の長期稼動に耐えることも検証済みである。

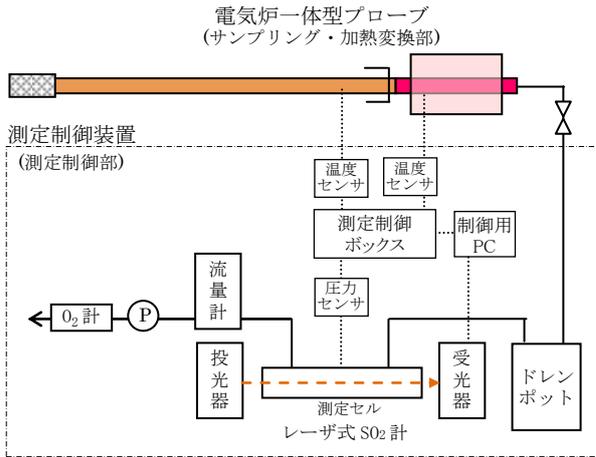


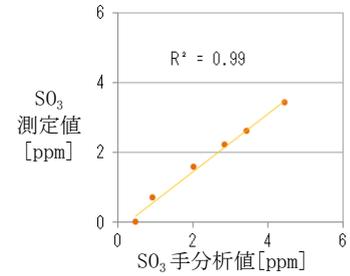
図1 試作装置の基本構成



図2 フィールド試験状況

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	本体: W1130×H500×D370mm・60kg 電気炉一体型プローブ: φ150×L1800mm・10kg



(SO₃発生装置を使用した実験室で試験結果)

図3 手分析値と測定値の相関性

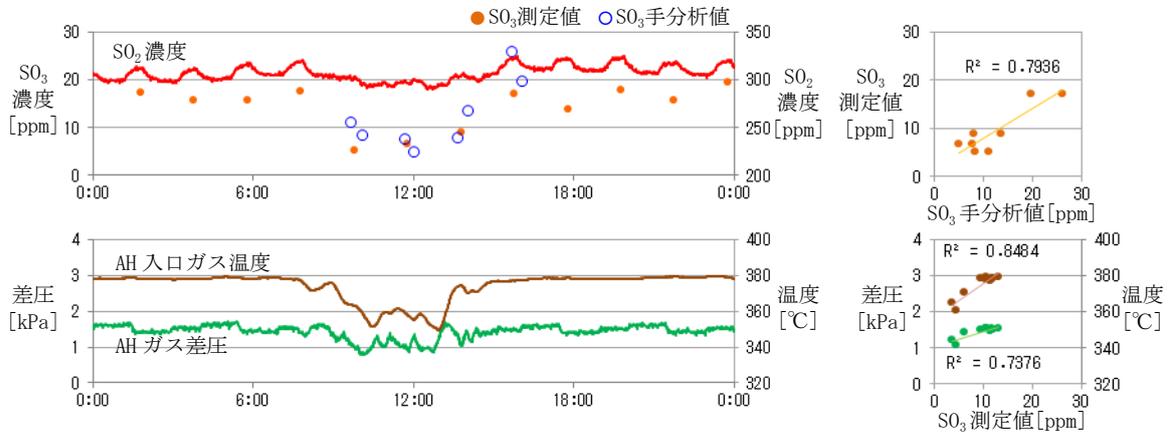


図4 脱硝装置出口での測定試験データ(手分析値およびAHガス温度・ガス差圧との相関性)

研究担当者	市川幸司, 海稲隆成 (株式会社四国総合研究所 エネルギー技術部) 杉本幸代, 朝日一平 (株式会社四国総合研究所 電子技術部)
キーワード	空気予熱器, 酸性硫安, SO ₃ 濃度, 加熱変換 電気炉一体型プローブ, 可搬型測定装置
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 企画部 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]

レーザー吸収分光方式による硫化水素測定装置の開発

目 的

本研究では、レーザー吸収分光方式によりボイラ排ガスに含まれる H_2S (硫化水素) の濃度を測定する硫化水素測定装置を開発し、将来的な H_2S 低減対策に活用することを念頭に、実験室や発電所で同装置の実用性能を検証する。

主な成果

1. 硫化水素測定装置の製作

微粉炭焚き火力発電所のボイラからサンプリングした高温・高煤塵の排ガス中に含まれる H_2S を安定して連続測定できる装置を製作した(図1)。

本装置は、測定制御部(本体)と、各測定座に設置するサンプル部に分かれており、サンプル部で吸引した排ガスを本体の測定セルまで通気し、 H_2S 濃度を測定している。レーザー式 H_2S 計や、加熱プローブ・煤塵ポット方式等の採用により、大がかりな前処理装置を必要とせず、高温・高煤塵下において安定した排ガス測定が可能である。

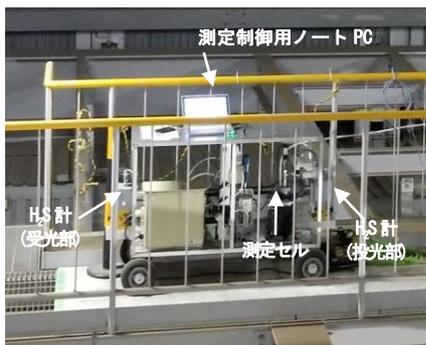
2. 定点連続測定による基本性能の評価

試作装置を四国電力(株)橘湾発電所のボイラ左側壁付近に設置し、未燃分が多く測定が困難な測定座 18L において、定点連続測定を実施した(図2)。

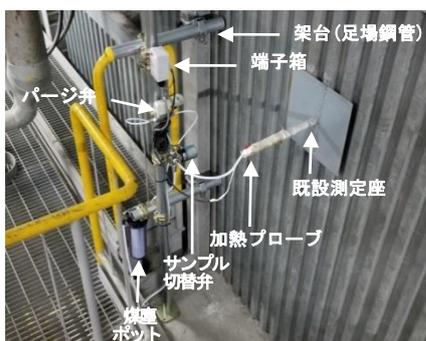
吸引圧力低下時に、自動でプローブ内のパージを実施することで閉塞が復旧し、流量 2L/min 以上を概ね保持しながらサンプリングできており、また H_2S 濃度は、安定して推移している(図3)。

3. 切替測定試験による基本性能の評価

同発電所の左側壁測定座 7 箇所よりサンプリングを行い、切替測定試験を実施した。定点連続測定試験と同様に、吸引圧力低下時にパージにより閉塞が解消され安定してサンプリングできており、また測定座毎の H_2S 濃度の相違も確認できた(図4)。各測定座における H_2S 濃度の 1 日平均値のうち、ほぼ 0ppm で推移している測定座は 12L、13L、14L であり、また、ボイラ下部の還元性雰囲気が強いと推測される箇所においては、 H_2S 濃度が高い傾向にあることを確認した(図5)。



(a) 測定制御部



(b) サンプル部

図1 基本性能評価試験状況

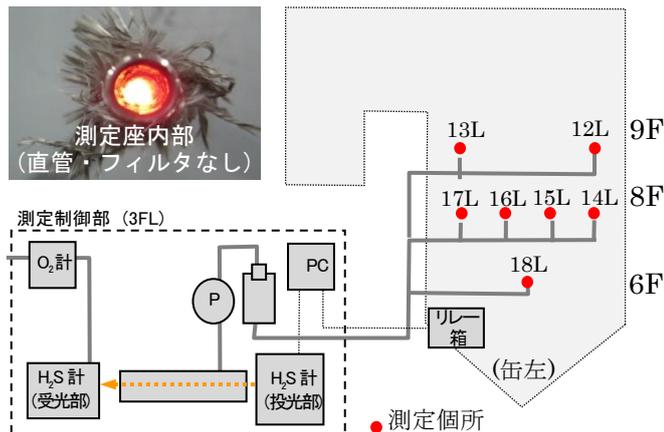


図2 試作装置構成と測定箇所

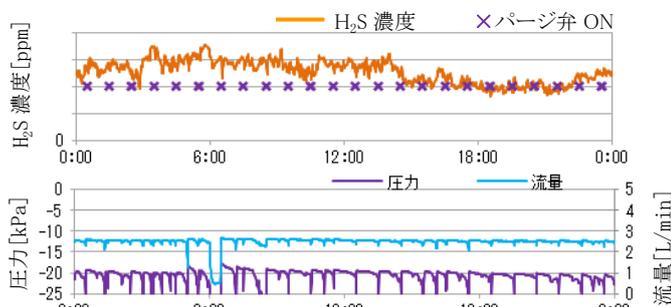


図3 定点測定試験1日トレンド(測定座 18L 12/13)

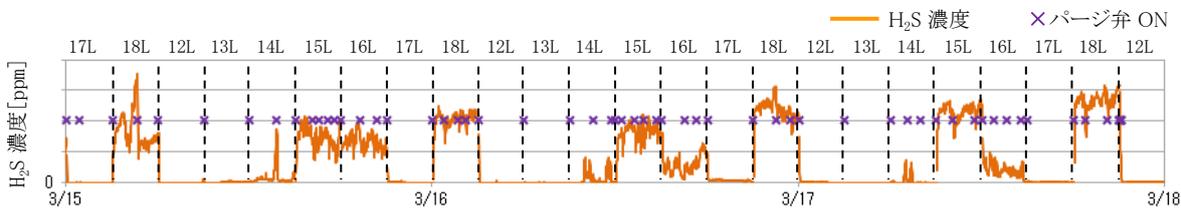
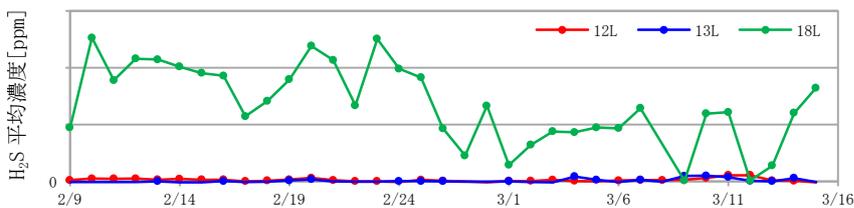
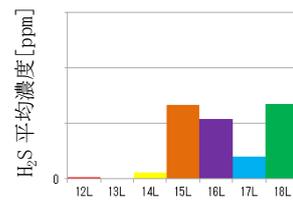


図4 切替測定試験トレンド(缶左全測定座 3/15~3/17)



(a) 各測定座の H₂S 濃度 1 日平均値の推移(測定座 12L 13L 18L)



(b) 測定座毎の H₂S 平均濃度

図5 切替測定試験時の H₂S 平均濃度

研究担当者	海稲隆成, 市川幸司, 土田雅彦 (株式会社四国総合研究所 エネルギー技術部)
キーワード	硫化水素, 硫化腐食, レーザ吸収分光方式, 硫化水素測定装置, 高煤塵
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 企画部 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]

ラマンイメージングによる管内気体拡散挙動の可視化と濃度分布計測

(株)四国総合研究所 電子技術部 朝日 一平
(株)四国総合研究所 電子技術部 杉本 幸代

キーワード : レーザラマン分光法
ラマンイメージング
空間濃度分布
水素
管内気体拡散挙動

Key Words : Laser Raman spectroscopy
Raman imaging
Concentration distribution
Hydrogen
Diffusion behavior of gas in
a pipe

Visualization of diffusion behavior and measurement of concentration distribution of gas in a pipe by Raman imaging

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics Technology Department
Ippei Asahi, Sachiyo Sugimoto

Abstract

Research to clarify the advection and diffusion behavior of gas plays an important role in a wide range of fields from basic to applications in science and technology. In general, the behavior of fluid is reproduced and clarified by CFD simulation analysis supported by experimental results. That is, experimental results are extremely important in guaranteeing the reproducibility of simulation analysis. However, at present, measurement of spatial concentration distribution by multipoint measurement using a contact type gas sensor is mainstream. In this method, there are the problems that the installation of the sensor physically affects the flow field, the measurement results may be delayed in time depending on the responsiveness of the sensor, the spatial resolution becomes rough, and the like. The interference with the original flow field becomes stronger in the case of a closed space such as the inside of a structure.

In this paper, we report on our success in constructing a measurement system based on Raman imaging technology, visualizing the gas behavior and measuring the spatial concentration distribution of gas in a pipe without any interference with the original flow field.

1. 序論

気体の移流や拡散挙動を明らかにするための研究は、噴流や渦の解析、エンジン内気体流動解析、室内流動解析など、科学技術における基礎から応用に亘る幅広い分野において重要な役割を果たしている¹⁾³⁾。一般的に、流体の挙動は実験結果に裏付けられた CFD (Computational Fluid Dynamics) シミュレーションによって再現され、明らかにされる。即ち、実験結果がシミュレーション解析の再現性を保証する上で極めて重要であると言える。

流れの状態は、流速、温度、密度、圧力などの物理量の空間分布として表現される。媒質が可燃性物質である場合、流体解析の目的は概ね安全性の検証や、エネルギー効率の向上であるため、媒質の密度或いは濃度に注目し、流れの様子が観測される。しかしながら、現在、実験による濃度分布計測は、接触式ガスセンサを用いた多点計測による手法が主流である¹⁾。この方法では、センサの設置が流れ場に物理的な影響を与えること、時間的、空間的な分解能が粗いこと、などが課題となる。本来の流れ場への干渉は、構造体内部等の比較的狭隘な閉鎖空間内を観測する場合、その影響はより顕著となる。

本稿では、これらの課題を解決できる流れの可視化手法として、ラマンイメージング技術に基づく流れの可視化について述べる。本技術では、本来の流れ場へ一切干渉することなく、構造体内部における気体挙動の可視化と空間濃度分布の計測が可能である。

2. 技術的背景

流れの状況を理解することは、現象を解明するための第一段階として重要なステップであるが、通常、流れそのものは目に見えないものである。これを目に見えるようにする技術が、流れの可視化である。当然のことながら、本来の流れの状態に影響を与えない手法が求められるため、一般的に、光を用いた非接触計測手法が適用される。流れを可視化する光学的手法としては、シャドウグラフ法や粒子画像流速測定法 (Particle Image Velocimetry : PIV)、平面レーザー誘起蛍光法 (Planer Laser Induced Fluorescence : P-LIF) が良く知られている。

シャドウグラフ法は、流れ場に形成される媒質

の密度変化 (= 光の屈折率変化) を光の陰影として投影することで、流れの経時変化を可視化する手法である⁴⁾。噴流内に生じる乱流や渦の様子など、比較的速い現象をリアルタイムで撮像することが可能であるものの、基本的には定性的な可視化に留まるものである。

PIV は、トレーサと呼ばれる微粒子を投入した流れ場にレーザー光を照射し、流れに追従するトレーサから生じる弾性散乱光を撮像することで流れを可視化する。これにデジタル画像処理技術を加え、流れ場の多点の速度情報を抽出する流速計測技術である⁵⁾⁷⁾。気流の計測では主に、粒径数 μm のオイルミストが用いられる。この場合、観測に用いる現象は微粒子による光の Rayleigh 散乱である。PIV は、流れの定性的把握と定量計測を可能とする比較的新しい計測技術であり、近年では 2 次元・3 次元計測や高時間分解計測も可能となっている。しかしながら、PIV は、トレーサが流れ場に追従することを前提とする手法であること、構造体内部の観測においてはトレーサの付着によって観測が困難になる場合があることに留意が必要である。また、得られる物理量は速度分布に限られる。

P-LIF は、レーザーの照射によって生じる媒質からのレーザー誘起蛍光を撮像する手法であり、照射するレーザー光をシート状に拡大整形することにより、2 次元のエリア計測を可能とするものである⁸⁾¹⁰⁾。

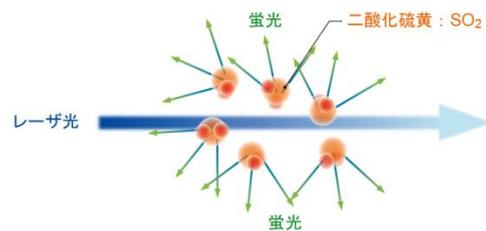


図1 レーザ誘起蛍光の概念

図1に示すように、レーザー誘起蛍光は、対象物質をレーザーで励起し、緩和過程で発する蛍光を測定するものであり、照射するレーザー波長は、対象物質の電子吸収帯に一致させる必要がある。LIF 信号強度は一般に次式で表される⁸⁾。

$$S_{LIF} = \Phi n_{total} \chi f_B(T) \alpha G \eta \frac{I_{Laser}}{h\nu} \quad (2.1)$$

ここで、 S_{LIF} : LIF 信号強度、 Φ : 装置定数 (励起領域の体積、観測領域の立体角、検出器の量子効率により定まる)、 n_{total} : 気体分子の全密度、 χ : 対象物質のモル分率、 $f_B(T)$: 振動回転状態の統計分布関数、 α : 吸収係数、 G : 吸収線とレーザ線幅の重なり率、 η : 量子収率、 I_{Laser} : 励起光強度、 h : Planck 定数、 ν : 励起光の振動数である。量子収率 η は 2 準位系モデルの定常状態を仮定できる場合、次式に示すレート方程式を解くことで求められる。

$$\eta = \frac{A}{A + BI_{Laser} + Q} \cong \frac{A}{Q} \quad (2.2)$$

ここで、 A 、 B はアインシュタインの A 係数、 B 係数、 Q は分子衝突によって励起状態の物質が光の輻射を伴わずに失活するクエンチングレートである。一般に、実験においては BI_{Laser} が無視できる程度に励起光強度を抑える。 Q は物質によっては A に比べて 2 桁程度大きく、分子衝突に由来するものであるため、温度や観測空間の分子組成等に依存する。場合によってはこれらに加え振動・回転準位間での緩和や項間交差の影響を考慮する必要がある。

P-LIF では、流れ場を形成する分子から生じるこれらの蛍光を、シートビームによって 2 次元空間分布として直接観測するため、トレーサは不要である。従って、より本来の姿に近い状態で流れ場を観測することができる。しかし、濃度計測を行う場合、前述のように多くの条件や制約を考慮する必要がある。また、蛍光発光の波長幅が比較的広く、多くの物質において重なる波長領域が生じるため、分子種の特定制定ができる条件は限られている。構造体内部の観測では、多くの場合構造体そのものから生じるレーザ誘起蛍光との分離に留意する必要がある。

このように、一般的に用いられている流れの可視化技術において、空間濃度分布計測ができる手法は限られており、その中でも多くの制約が課されているのが現状である。

3. 計測原理

これらの背景を踏まえ、著者らは、流れを可視化するための計測原理として、レーザラマン分光法を用いることとした。

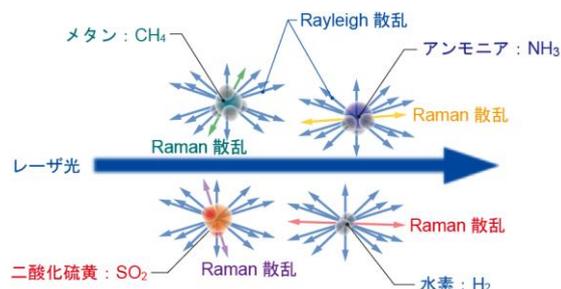


図 2 ラマン散乱の概念

図 2 に示すように、ラマン散乱は、分子による光の非弾性散乱の一種であり、光と物質を構成する分子の間におけるエネルギーの交換によって、入射光と異なる波長の光が散乱される現象である¹¹⁾。入射光に対する散乱光の波長の変化量は物質固有の値を有し、これをラマン散乱光と呼ぶ。また、物質をレーザ光で励起し、ラマン散乱光を分光して検出する手法をレーザラマン分光法と呼ぶ。

気体の検知においては一般的に、分子の内部エネルギーに対応するラマンシフト ν に応じ、入射光波長 $\lambda (= 1/\nu_0)$ に対して長波長側に発生する一次ストークス光を用いる。分子 x によるラマン散乱波長 λ_x は $1/\lambda_x = \nu_0 - \nu$ により定まる¹¹⁾。即ち、複数種の物質が混在する雰囲気中に、任意波長のレーザ光を照射すると、ラマン効果は各物質固有の内部エネルギーに対応する複数の波長の散乱光となってそれぞれに生じる。図 3 に波長 355nm のレーザ光により励起した大気主成分である窒素、酸素及び代表的な可燃性ガス種であるメタン、水素のラマンスペクトルをそれぞれ示す。

図 3 に示すように、複数種の物質が混在している場合でも、単一波長のレーザ照射に伴い、各分子固有の波長に散乱光が生じる。従って、励起レーザ波長により定まる対象分子種のラマン散乱波長のみ注目し応答を捉えることにより、雰囲気中に存在する特定分子の検出が可能であり、分光計測を行うことによりマルチ成分の同時観測も可能となる。また、ラマン散乱光の強度は、励起空間中に存在する分子の密度に比例するため、ラマン散乱光の強度から、濃度の定量化が可能となる。このように、レーザラマン分光法は、各種計測手法と比較して優れた特徴を有する手法であり、単原子分子を除く多くの化学物質に対し、原理的に

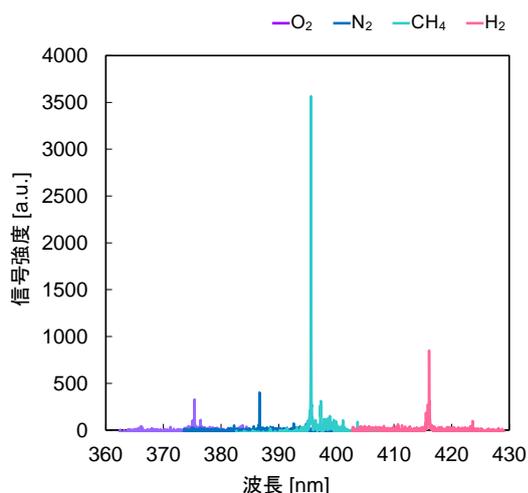


図3 大気成分及び可燃性ガスのラマンスペクトル事例

は適用可能である。一方で、現時点で本原理を用いて実用化されている製品はごく僅かである。その最大の要因は、ラマン散乱が他の光-物質間相互作用と比較して、極めて弱いためである。表1に代表的な光-分子間相互作用の断面積の典型値を示す¹²⁾。

表1 光-分子間相互作用の断面積

過程	断面積 σ [cm ²]
紫外吸収	10 ⁻¹⁸
赤外吸収	10 ⁻²⁰
蛍光	10 ⁻¹⁹
レイリー散乱	10 ⁻²⁶
ラマン散乱	10 ⁻²⁹

表1に示すように、一般にラマン散乱は、他の光-物質間相互作用と比較し、概ね 1/1000 以下の発生確率（断面積）であり、非常に微弱な作用であることがわかる。従って、実用にあたっては、微弱な応答を高感度に捉えるための様々な方策が必要である。

4. 実験装置構成

4.1 ラマンイメージングシステム

本稿では、前節に述べたラマン散乱光を高感度 CCD 検出器を用いて画像として捉えることにより、気体の挙動を可視化する。ここでは、対象を

水素分子とし、構造体を配管とした場合、即ち、配管内における水素の流れの可視化事例について解説する。これは、将来における一般家庭に向けた水素導管供給を想定し、現行の都市ガスパイプラインの運用方法を水素に転用することが可能であるかどうかを検討する調査事業の一環として実施したものであり¹³⁾、ここでは、初期状態として窒素が充填された配管内に水素を導入した場合の両ガスの置換挙動を可視化した事例について述べる。

図4にラマンイメージングシステムの装置構成を、表2に主要構成機器の仕様をそれぞれ示す。

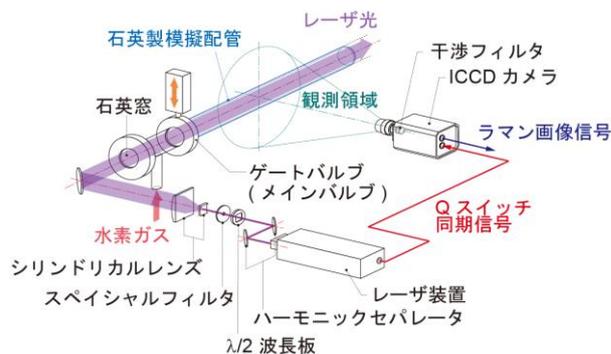


図4 ラマンイメージングシステム装置構成

表2 主要構成機器の仕様

パルスレーザー装置	
種別	フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザ 3 ω
メーカー/型式	Quantel CFR400
波長	355 [nm]
パルスエネルギー	80[mJ](Max)
パルス幅	7[ns]
ビーム外径	6.0[mm]
ビーム拡がり角	<3.5[mrad]
繰返し周波数	30 [Hz]

ICCD カメラ	
メーカー/型式	Princeton Instruments/PI-MAX4:1024f
イメージセンサ	MPP フロントイルミネイテッド CCD
CCD フォーマット	1024×1024 [pixel] ピクセル/素子サイズ： 19×19[μm]/12.4×12.4[mm]
インテンシ ファイア形式	18mm-Gen III HBf
分解能	16bit
カメラレンズ	
メーカー/型式	Nikon/Ai Nikkor 50mm f/1.2S
焦点距離	50 [mm]
絞り (最大-最小)	f/1.2-f/16
水素ガス用干渉フィルタ	
メーカー/型式	Andover/020FC06-25 4161
透過中心波長 /半値全幅	416.1[nm]/2.0[nm]
酸素ガス用干渉フィルタ	
メーカー/型式	Andover/020FC04-25 3754
透過中心波長 /半値全幅	375.4[nm]/2.0[nm]
ラマンエッジフィルタ	
メーカー/型式	Semrock/LP02-355RU-25
レーザ光 ブロッキング値	>99.9999[%]
信号処理ソフトウェア	
メーカー/型式	Princeton Instruments /Light Field
平滑化処理	ガウシアン 5×5

本手法では、構造体の一部にレーザ波長に対し透過率が高い物質を用いた窓を設け、内部にレーザ光を導入すると共に、構造体における観測箇所を対象分子のラマン散乱波長に対し透過率が高い物質を用いて製作することによって、構造体外部から内部の流れを非接触で可視化する。

光源に Nd:YAG レーザ第 3 高調波(波長 355nm)を用い、シート状にしたレーザ光を後述する模擬配管の観測領域に照射して、水素分子によるラマ

ン散乱光を撮像した。ラマン散乱光はレーザ照射光軸に対して直角方向から広角カメラレンズにより集光し、ICCD 検出器を用いて画像として検出した。この場合、水素分子のラマン散乱波長は約 416nm となり、レーザ波長、観測波長共に紫外領域の光となる。従って、レーザを導入する窓材及び観測部の配管は紫外波長域において高い透過率を有する石英を用いて製作した。

本装置によるガスの可視化領域は、ICCD カメラの視野内にあるレーザ光照射領域である。シート光を拡大し、レーザ光照射領域を広く取ることで、可視化領域が拡大することになるが、シート光の拡大はレーザ光のエネルギー密度を低下させ、これに伴いラマン散乱光強度が低下する。このように、本計測手法では可視化領域の拡大と計測の感度がトレードオフの関係となるため、対象物質や求められる検出限界に合わせ、照射ビーム外形の最適化が必要である。ここでは、焦点距離 $f = -200\text{mm}$ のシリンドリカル平凹レンズと、 $f = 700\text{mm}$ のシリンドリカル平凸レンズにより、レーザ光を $20 \times 7\text{mm}$ のシート状に整形し、観測部へ照射した。従って、本装置によって一回の計測により可視化される領域は、レーザ光軸に対し鉛直方向に 20mm となり、レーザ光軸方向については ICCD カメラの視野によって決まる値となる。また、撮像面に対し垂直方向については、レーザシート光の厚み 7mm の領域で生じたラマン散乱光が積算された値となる。

ラマン散乱光は極めて微弱であるため、計測の際、太陽光や照明光などの背景光やレーザ照射に伴う散乱光の影響を大幅に抑制する必要がある。また、本研究で対象とする水素分子と観測空間に存在する他の分子(本稿では窒素)のラマン散乱光とを分離する必要がある。ここでは、中心波長 416.1nm 、半値全幅 2.0nm の光学バンドパスフィルタを使用することで水素分子のみを選択し、ロングウェーブパスエッジフィルタを用いてレーザ波長の外乱光を遮断した。また、背景光の影響を抑制するために、ICCD カメラのシャッター開放のタイミングをレーザ光のパルス発振と同期させ、ICCD カメラの露光時間をレーザパルスと同程度の 7ns とした。ラマン散乱光は励起レーザ光の電場の振動方向に対して直角方向に強く放射される。従ってレーザ光の偏波面は観測面内において垂直

となるよう調整した。

前述のとおり、本装置では観測部の配管を石英で製作している。石英は、紫外領域における透過率が高いことに加え、ガラス材の中でもレーザー照射に伴う誘起蛍光の発生が少ない物質である。通常、蛍光スペクトルは励起波長より長波長側の広い波長域に亘りブロードな分布を示すため、本手法のように、ストークス光を観測する場合、ラマン散乱波長と蛍光波長の一部が干渉することになる。即ち、蛍光は本質的に干渉フィルタによる波長選択の効果が及ばず、ガラス材の中では相対的に低いとされる石英の蛍光であっても、ラマン散乱を観測する場合は十分強い外乱光となる。一方、ラマン散乱光はレーザーの照射に伴い瞬時に発生する現象であるのに対し、蛍光はレーザーの照射から数十 ns 以上の時間をおいて比較的長時間に亘り発光する現象である。これは両者の光学過程が異なることに由来する。本システムでは、この特性を利用して、レーザー照射からゲート開放までの遅延時間を適切に設定することで、水素分子によるラマン散乱光と石英管から生じるレーザー誘起蛍光を時間的に分離している。

4.2 模擬配管

前項に述べた方策は全て、取得画像におけるラマンイメージのコントラストを高めるためのものである。しかしながらそれでも、ラマン散乱光が非常に微弱であることから、より鮮明な流れのラマンイメージを得るには十分ではない。ここでは、観測部（石英管）を含む配管系全体（以下模擬配管）によって生成する流れの再現性を高め、単一条件において、ラマンイメージの撮像を複数回行い、得られた各時刻のラマンイメージを重ね合わせることによって、より明瞭な流れの可視化を実現した。模擬配管の構成を図5に示す。

模擬配管の構造は、水素導入条件を設定するための供給系と、流れを安定させるための助走管及び水素のラマン散乱光の経時変化を撮影する石英管から成る試験系と、ガスを排出するための排気系から構成される。本稿では、直管内におけるガス可視化事例について述べるが、配管の組み替えによって、縮径管や曲管など、様々な形状の配管内部の観測が可能となっている。石英部を除き、全配管系は SUS304 管により製作した。各部位はフランジ接続または溶接接続によって接続されて

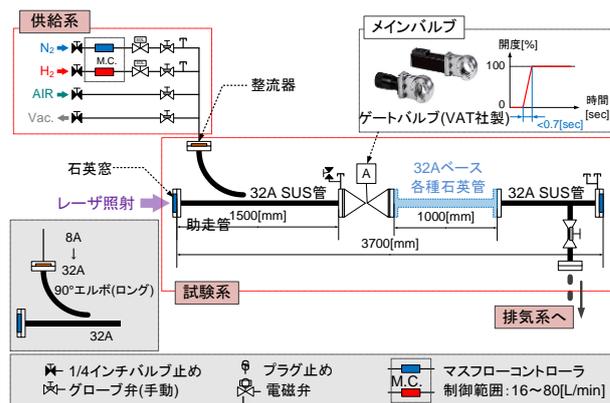


図5 模擬配管の構成

いる。窒素から水素へ置換する場合、供給系から導入される水素及び窒素の各ガスは 8A 配管から整流器を通過し、32A 助走管に接続される構造となっている。ここで水素導入弁を V_H 、窒素導入弁を V_N と呼称する。 V_H 及び V_N は、ガスの導入に対する計測系の精密なタイミング制御のため電磁弁（防爆仕様）を採用した。助走管は 1500mm の延長とし、観測部へガスの導入を操作するメインバルブへ接続する。ここで、試験結果を用いてシミュレーション解析の再現性評価を行うことを視野に入れると、メインバルブ開放時に界面を崩すことなく計測を開始することが重要なポイントとなる。即ち、開閉機構と開閉の応答速度に注目し最適なバルブを適用する必要がある。ここでは、VAT 社製ゲートバルブをメインバルブに採用した。ゲートバルブは上下摺動によりバルブの開閉を行う機構となっており、バルブの開閉開始から完了までの時間は 0.7 秒以下である。また、試験における初期状態の調整に必要なガス置換操作を行うために、導入管及び助走管に大気圧調整ラインと真空引きラインをそれぞれ設置し、導入管内のガス温度、圧力及びガス濃度をモニタするためのセンサを接続した。

観測部は、配管口径 32A を想定した実験を行うものとし、規格に示される配管内径に対し最も近い寸法の石英標準管を選定した。

以上、本研究において構築したラマンイメージングシステムと模擬配管から成る実験装置（図6）について概説したが、ラマンイメージングでは、レーザー装置等を含む撮像のための光学システムのみならず、観測場を構成する機器についても、ラ

マンイメージを取得するために最適化を図ることが重要であり、これによって、鮮明な可視化画像を得ることができる。

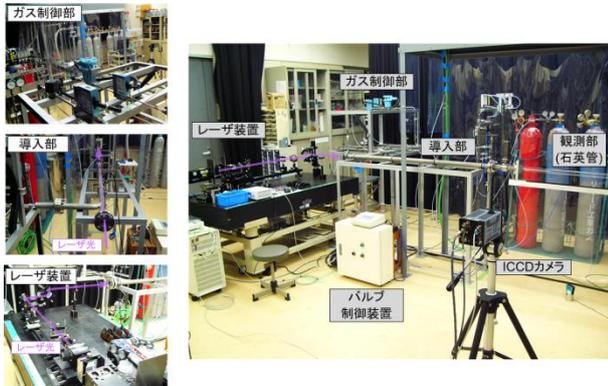


図 6 配管内水素のラマンイメージング
実験装置外観

4.3 管内ガス流と計測のタイミング制御

前述の模擬配管系では、置換挙動の計測に際し、観測部を初期状態の窒素で満たし、助走管を水素ガスに入れ換えた後、メインバルブの開放により石英管内の置換を開始する。一般的に、バルブは動作機構や口径により開閉の応答速度が異なり、また、動作中は必然的に管内の開口面積が変化する。このとき、助走管内にガス導入に伴う圧力が作用していると、バルブ開動作の間、開口面積の変化に応じ流速が変化し、ガスの境界面が大きく乱れるため、計測結果から各ガスの物性そのものに由来する置換挙動を解析することが困難となる。従って、本研究における模擬配管では、管内ガス制御において、初期状態におけるガス界面の乱れを最小限に抑えることに留意し、部品の選定やガス制御手法の検討を行った。

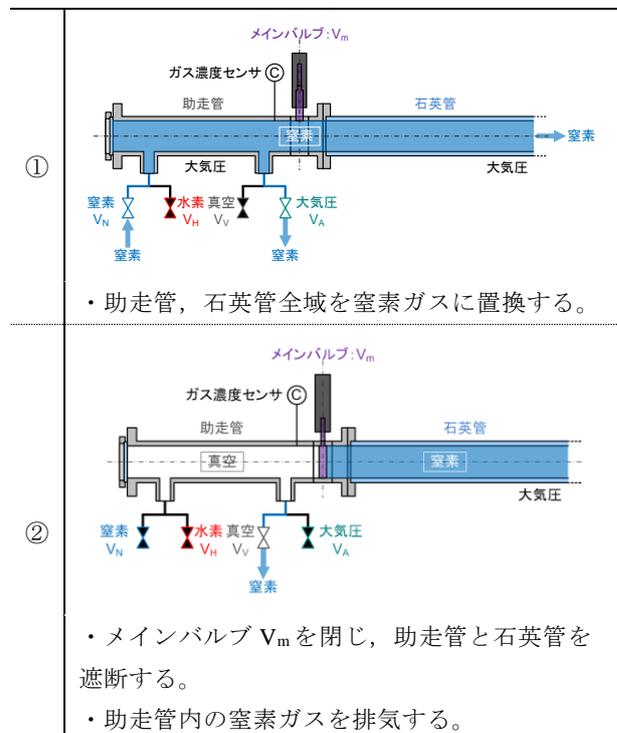
前述のとおり、本研究でメインバルブとして用いるゲートバルブは、バルブ開動作開始から完了までの経過時間がわずか 0.7 秒であり、応答が非常に速い。また、開閉動作は上下摺動によるため、ガス界面に与える物理的な作用は各種バルブの動作機構の中では最も少ないと考えられ、本研究におけるメインバルブに適している。本実験装置では、観測部にレーザ光を照射する必要があるが、メインバルブを閉止した状態でレーザ光を導入すると、バルブにレーザ光が照射されることによりシール面の表面状態が悪化し、気密性能が低下する。また、シール材の変質や、これに伴う微粒子

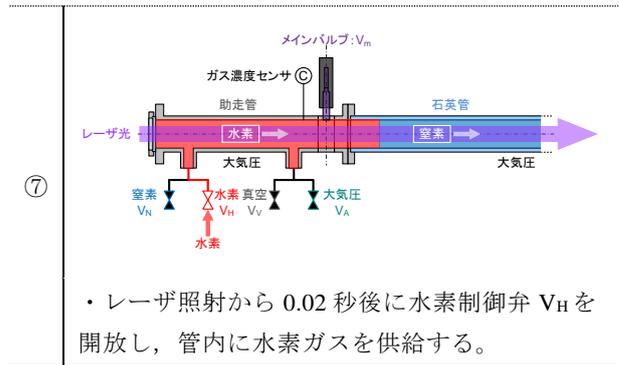
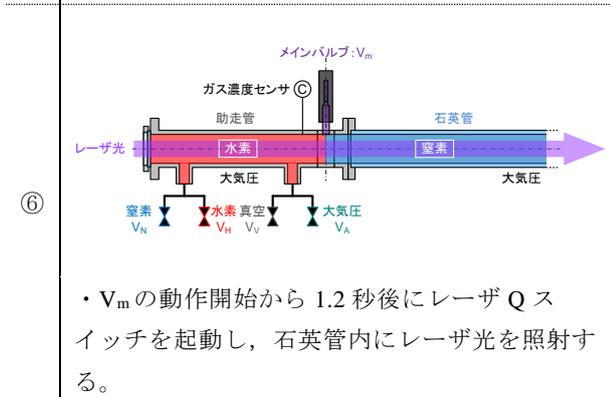
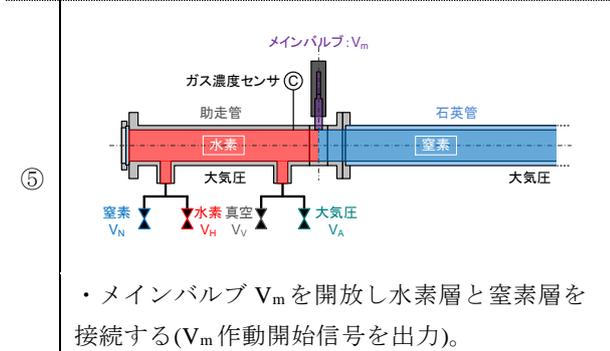
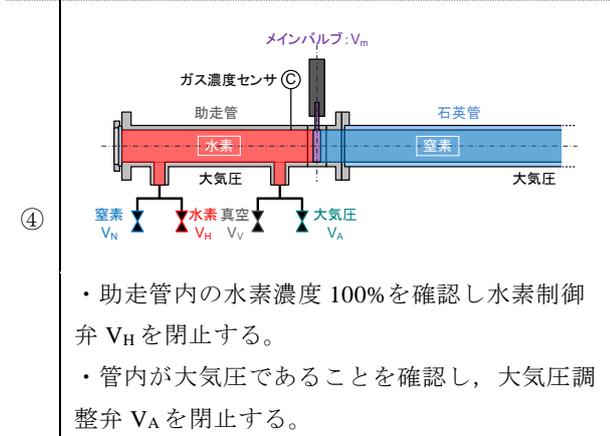
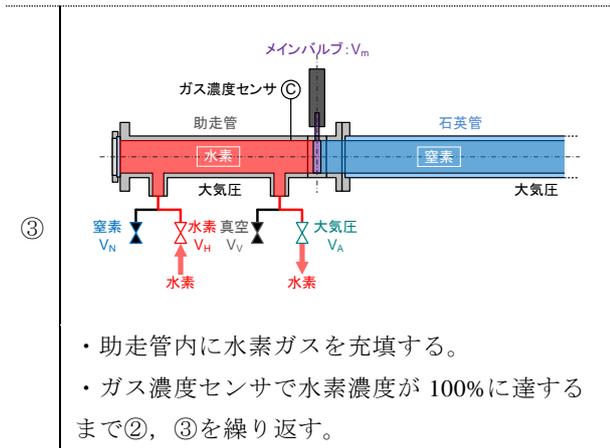
の生成が計測に悪影響を及ぼすことが懸念された。

従って、本研究ではこれらを総合的に考慮し、表 3 に示す手順により、導入部のガスを置換し、メインバルブの開放及び計測を行うこととした。

はじめに、助走管及び石英管を含め、模擬配管全域を窒素に置換する(①)。このとき、模擬配管の最下流は大気開放されている。次にメインバルブを閉止し、助走管と石英管の接続を遮断すると共に、助走管内の気体を排出し真空状態にする(②)。十分に真空度が確保されていることを確認し、助走管内に水素ガスを導入する(③)。このとき、水素ガス濃度センサの指示により、助走管内の水素濃度をモニタリングし、100%に至るまで②、③を繰り返す。水素濃度 100%に至ると、助走管内への水素供給を停止し、同管内圧力が大気圧であることを確認の上、排気系のバルブを全て閉止する(④)。これまでが試験の準備段階となる。続いてメインバルブを開放し、水素ガス及び窒素ガスを接続する(⑤)、メインバルブ開放から 1.2 秒後にレーザ Q スイッチを起動し、管内にレーザ光を照射する(⑥)。Q スイッチ起動から 0.02 秒後に水素制御バルブを開放し、管内に水素ガスを供給する(⑦)。

表 3 気体導入の手順





これらの一連の手順により，レーザー光の照射によるメインバルブの損傷を防ぎ，また，バルブ開放に伴う両ガスの界面の乱れを抑えた上で置換挙動を可視化することが可能となった。

本実験装置では，4.1 節に述べたように，ICCD カメラの撮像のタイミングがレーザー装置の Q スイッチ信号と同期している。レーザーパルスの繰返し周期 30Hz で計測する場合を例にとると，バルブ開放のタイミングによって，計測ごとに現象に対する撮像の起点が最大 0.03 秒程度の範囲でずれることになる。本実験装置では，図 7 のチャートに示すようにバルブの駆動とシャッタの開放のタイミングを制御する時限装置を製作し，計測結果の正確な再現性を確保した。

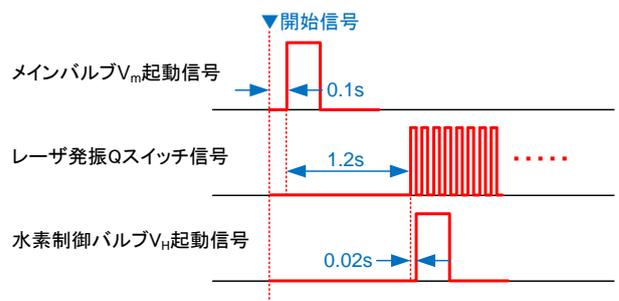


図 7 計測のタイミングチャート

4.4 ガス濃度の定量化

図 4 に示すラマンイメージングシステムにおいて，ICCD カメラに導入されるラマン散乱光強度 P_R は，

$$P_R = \eta P_0 K G \Delta L N \frac{A}{r^2} \sigma e^{-2 \int_0^r [\alpha_L(r') + \alpha_R(r')] dr'} \quad (4.1)$$

で表される。ここで， η ：検出器量子効率， P_0 ：レー

ザ光強度, K : 受光系透過効率, G : 幾何光学的結合効率, ΔL : 検出器が観測する空間領域, A : 受光レンズ開口径, r : 離隔距離, σ : ラマン散乱断面積, N : 分子密度, α_L : レーザ波長消散係数, α_R : ラマン波長消散係数である。

式(4.1)において, 本研究では, 観測領域やレーザーの伝搬距離がメートルオーダー程度の近距離であるため, 消散係数 α を含む減衰項の寄与は極めて低い。従って, 減衰項の乗数を 0 即ち, 減衰項を 1 と置くことができる。また, 他のパラメータは, 画素ごとに異なる値をとるものの, 試験時の模擬配管と可視化システムの配置や構成部品が決まれば, 全て定数となる。従って, 事前に既知濃度のガスによるラマンイメージを検量線として取得しておくことによって, 実験結果の画像の各画素の輝度 P_R から水素分子の密度が計測され, ガス濃度を求めることができる。

5. 実験結果とシミュレーションの再現性評価

5.1 窒素との境界層における水素の挙動

図 8 に流速 0 の場合の直管水平配置における窒素・水素層の挙動を, 図 9 に同じく直管鉛直配置における挙動をそれぞれ示す。

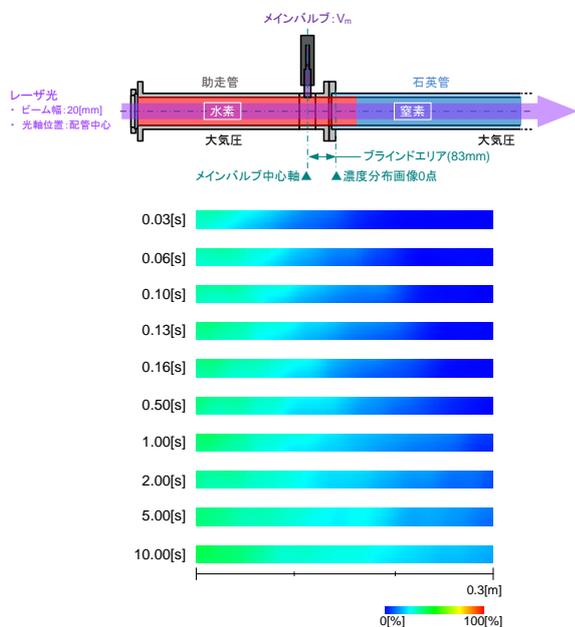


図 8 配管内水素ガス流のラマンイメージ
(流速 0, 直管水平配置)

これらは, 流速 0, 即ちメインバルブを境に上側に水素, 下流側に窒素を, いずれも大気圧で充

填し, メインバルブの開放のみを行った際の水素

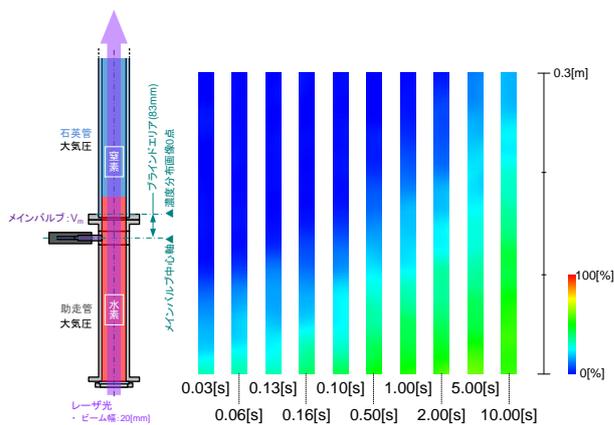


図 9 配管内水素ガス流のラマンイメージ
(流速 0, 直管鉛直配置)

填し, メインバルブの開放のみを行った際の水素の挙動を可視化したものである。可視化画像の彩度は水素濃度に対応する。図 8, 図 9 により, いずれの条件においても窒素と水素の界面が形成されると, 流れがない場合でも水素が窒素層へ混合していく状況が確認できる。特に注目すべき特徴は, 例えば図 8 について, 観測開始から 0.03 秒(バルブ開放からの実時間 1.25 秒後)において既に約 200mm まで水素が進行している。これはブラインドエリアを含むと約 280mm 進行していることになり, その後の経時変化の速度と比較すると著しく速いことがわかる。鉛直方向の配置についても同様の傾向を示しているが, 若干水素の進行が抑えられていることが確認される。また, 水平配置では, 水素が配管の上方でより発達が促進されている一方で, 鉛直方向では管径方向の顕著な濃度勾配は見られない。これらの特徴は, 水素と窒素の比重差に伴う, 配管の配置方向と重力の作用として理解することができる。即ち, 両ガスの境界が形成されると同時に界面に重力分布が生じ, 比重が軽い水素が窒素側上方へ, 比重が重い窒素は水素側下方へ流れ込むことでこれらの挙動が説明できる。流れを伴わない場合の水素の挙動は, 時間の経過と共に徐々に減衰するが, 本研究の範囲では平衡状態に達することはなく, 発達が継続された。観測開始から 10 秒後におけるバルブ付近の水素濃度は 50%以上で推移している。

5.2 移流を伴う管内水素置換挙動の可視化

次に, 移流を伴う場合における配管内水素置換

挙動の実験結果を図 10、図 11 にそれぞれ示す。

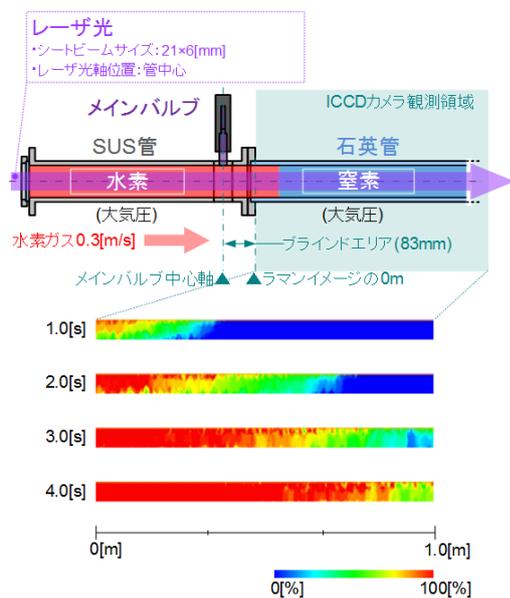


図 10 配管内水素ガス流のラマンイメージ
(流速 0.3m/s, 直管水平配置)

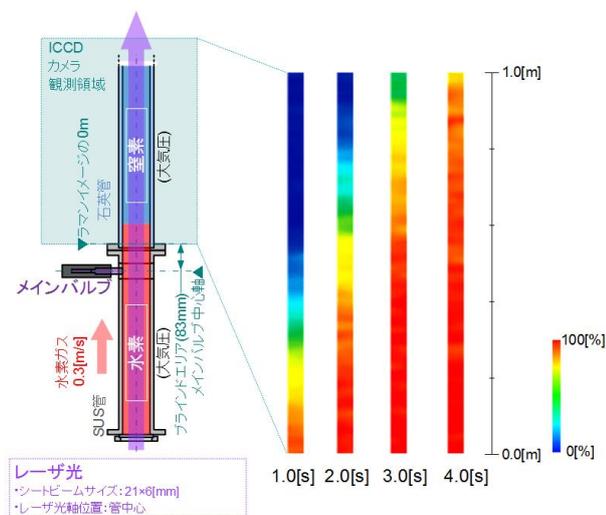


図 11 配管内水素ガス流のラマンイメージ
(流速 0.3m/s, 直管鉛直配置)

図 10、図 11 の画像は、いずれもブラインドエリアから下流側 0[m]～1 [m]の範囲を可視化したものであり、計測開始から 1 秒ごとの変化を抽出したものである。実験結果をみると、いずれの条件についても、窒素層への水素の進行がラマンイメージとして鮮明に捉えられていることがわかる。水平配置の条件では、1 秒の画像において、既に水素が窒素層へ進行しており、上方が先行する様子

が確認できる。これは図 8 において観測された流れのない場合の水素の挙動が大きく寄与しているものと考えられる。その後、先端の形状は概ね維持されたまま、水素層が窒素層を押し進める様子が確認できる。鉛直配置の条件においても概ね同様の挙動を示すが、先端の特徴が異なることは、前節に述べたとおりである。

以上に示したように、本技術を用いることで、配管等の構造体内部の気体の挙動を可視化することが可能である。各画素の輝度が一つのセンサが出力するデータであると考えれば、従来のセンサ多点配置による手法と比較して飛躍的に高い空間分解能が得られる。これは、シミュレーションの再現性評価において、多角的な観点から比較できることを意味している。

ラマン散乱は、単原子分子を除く多くの物質において観測可能であるため、可視化対象となる媒質の自由度も非常に高く、特に水素分子など、本手法によってのみ可視化することができる物質があることを勘案すると、本技術は極めて有用性、将来性の高い可視化技術であると言える。

6 まとめ

気体分子から生じるラマン散乱光を画像として捉える手法を用いて、配管を模擬した石英製の構造体内部における気体挙動を可視化する装置を開発し、得られた可視化画像から、管内ガス濃度空間分布の経時変化が計測できることを、水素分子を例に示した。

本手法は、開放空間におけるガス噴流等への適用はもとより、他の形状の構造体や様々な分子種への応用が可能であるため、今後、より高度な流体挙動可視化技術への展開を進めていく予定である。

【謝辞】

本研究の一部は平成 26、27 年度経済産業省 水素ネットワーク構築導管保安技術研究「配管における水素置換研究」の一環として実施したものであり、関係各位に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 松浦一雄, 中野政身, 石本淳: 日本機械学会流体工学部門論文集, 0138 (2010)

- 2) 村上知行, 寺田敦彦, 西原哲夫, 稲垣嘉之, 國富一彦: 日本原子力学会論文誌, Vol.5, No.4, pp.316-324 (2006)
- 3) 井上雅弘, 月川久義, 金山寛, 松浦一雄: 水素エネルギーシステム, Vol.33, No.4, pp.32-43 (2008)
- 4) Goldstein, R. J. & Kuehn, T. H. 1996 Optical Systems for Flow Measurement : Ed. R. J. Goldstein, Taylor & Francis, Washington, DC, Chapter 7
- 5) R. J. Adrian : Annual Review of Fluid Mechanics 23, pp.261-304 (1991)
- 6) M. Raffel, et al: シュプリンガー・フェアラーク 東京 (2000)
- 7) 川添浩平, 中拂博之, 真島 浩, 金巻裕一, 山田 明, 染谷 聡: 三菱重工技報, Vol.53, No.4, pp.148-151 (2016)
- 8) Lin Ma et al., Optics Letters, Vol.42, Issue 2, pp. 267-270 (2017)
- 9) 麻田 泰生, 山本 和弘, 林 直樹, 山下 博史: 日本燃焼学会誌, Vol.160, No52, pp.146-152 (2010)
- 10) N. Jiang, M. Webster, W. R. Lempert, J. D. Miller, T. R. Meyer, C. B. Ivey, and P. M. Danehy: Applied Optics Vol. 50, Issue 4, pp. A20-A28 (2011) [https://doi.org/ 10.1364 / AO.50.000A20](https://doi.org/10.1364/AO.50.000A20)
- 11) 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: 電気学会論文誌. E, Vol.133, No.9, pp.260-266 (2013)
- 12) J. J. Laserna : JOHN WILEY & SONS, New York, p.22 (1996)
- 13) 平成 27 年度水素ネットワーク構築導管保安技術調査(配管における水素置換挙動調査) 調査報告書 (2016)

土壌の透気係数および拡散係数の計測手法に関する研究

(株)四国総合研究所 電子技術部 荻田 将一
(株)四国総合研究所 電子技術部 市川 祐嗣
(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： 透気係数
拡散係数
移流移動
拡散移動
アスファルト混合物

Key Words : Air permeability coefficient
Diffusion coefficient
Advection movement
Diffusion movement
Asphalt mixture

Research on measurement method of air permeability coefficient and diffusion coefficient of soil

Shikoku Research Institute, Inc., Electronics Technology Department
Masakazu Ogita, Yuji Ichikawa, Sachiyo Sugimoto, Ippei Asahi

Abstract

Flammable gases such as hydrogen are expected to be next-generation energy sources, yet there is still much to be considered in regard to safety in the maintenance and detection of buried gas conduits and the like. The behavior of the gas in the ground is largely different depending on the type and condition of the soil, and it is difficult to determine uniformly at the actual site. If the behavior of gas leakage and diffusion can be predicted in advance in the case of recovery operation when there is a minor damage to the conduit, it will be possible to prevent the spread of damage in advance and greatly contribute to ensuring the safety of workers.

This report aims to contribute to the development of technical standards for gas workpieces. We report on the development of a measurement method that determines the air permeability coefficient and diffusion coefficient, which are the basic soil parameters necessary to accurately simulate gas diffusion behavior in the ground under asphalt pavement within the realization site, as accurately as possible, in addition to the details of the measurement results.

1. はじめに

水素、メタン等の可燃性ガスは、次世代のエネルギー源として期待されているものの、埋設ガス導管の保守管理、漏えいガスの検知における安全性等に未だ検討すべき余地がある。土中のガスの挙動は実現場の土壌種、状態が様々に異なることから、一様に定めるのは困難である。導管に軽微な損傷が生じた際の復旧作業において、ガス漏えい・拡散の挙動を前もって予測することができれば、被害の拡大を未然に防ぎ、作業従事者の安全性の確保に大きく貢献することが可能になるとともに、埋設ガス導管等の技術基準の整備に資することにもつながる。地中におけるガス漏えい・拡散の挙動を予測するためには、土壌中のガス挙動に関する基本的なパラメータである透気係数と拡散係数を正確に求める必要がある。

本研究では、通常のアスファルト舗装下の地中におけるガス拡散挙動の予測を可能とするため、舗装を構成する各層（真砂土層、碎石層、アスファルト層）の透気係数・拡散係数計測を行った。本報告では、その計測手法の開発および計測結果の詳細について報告する。

2. 透気係数および拡散係数の計測の意義

土壌内に含まれる成分ガスの濃度は、大気を構成する成分ガスとは大きく異なっている。

酸素は土壌中で 2~21%、二酸化炭素に関しては 0.1%~10%と、大気中のガス濃度組成（酸素：21%、二酸化炭素：0.03%）と比較すると大きく異なっている。このガス濃度組成の違いにより、大気と土壌との間で常にガス交換が生じている。

土壌中のガスは、土壌中をひとまとまりで移動して大気とのガス交換を行う移流移動と、それを構成する成分が拡散によって移動する拡散移動を常に行っている。マスフローとも呼ばれる移流移動は気圧変化や温度変化等に起因して、高圧から低圧へと圧力勾配により土壌成分ガスが流れる。これはダルシーの法則によって表される¹⁾。一方、拡散移動はガスの濃度差によるものであり、フィックの法則で表される²⁾³⁾。

移流移動と拡散移動はそれぞれ透気係数（通気係数）、拡散係数という指標で示され、ガス移動に起因する土中のガスの挙動を知る上で、透気係数と拡散係数を求めることは非常に重要である⁴⁾。

2.1 透気係数の決定法

透気係数（固有透気係数） K は、以下の定義付された計算式により与えられる⁵⁾。

$$K = \frac{L}{A} \cdot \frac{\mu Q}{P_i - P_o} \quad (2.1)$$

Q : 流量

μ : ガス粘性係数

A : 試料断面積

L : 試料長

P_i : 試料透過前のガス圧力（入口圧）

P_o : 試料透過後のガス圧力（出口圧）

ガス粘性係数 μ は気体の種類温度によって定まる定数である。よって、透気係数 K を求めるには、試料断面積 A 、試料長 L 、流量 Q および圧力差 $P_i - P_o$ を得る必要がある。これらの値を測定し、式(2.1)に代入し、透気係数を求める。

2.2 拡散係数の決定法

拡散法により拡散量 N は式(2.2)で与えられる⁶⁾。

$$N = -D_e \frac{dC}{dZ} \quad (2.2)$$

D_e : 自由大気中の拡散係数⁷⁾

C : ガス濃度

Z : 任意深度

土壌試料を充填した長さ L_s の容器に、窒素を充填した長さ L_A の拡散容器を接続した、ガスの貯蓄を考慮しない条件の場合、土壌試料の上端における酸素濃度が常に大気中に等しく、また拡散容器内ではガスは速やかに混合し濃度差が生じないと仮定すると、土壌試料の拡散係数 D_e を含む式(2.3)が近似的に成り立つ。

$$\frac{C(t) - C_i}{C_0 - C_i} = \frac{2\theta_a}{L_A} \cdot \frac{\exp\left(-D_e \alpha_1^2 \cdot \frac{t}{\theta_a}\right)}{L_s \left\{ \alpha_1^2 + \left(\frac{\theta_a}{L_A}\right)^2 \right\} + \frac{\theta_a}{L_A}} \quad (2.3)$$

C : 酸素濃度

C_0 : 初期時間における拡散容器内の酸素濃度

$C(t)$: 時刻 t における拡散容器内の酸素濃度

C_i : 大気中の酸素濃度

L_S : 試料容器の長さ

L_A : 拡散容器の長さ

θ_a : 土壌試料の気相率 (空隙率)

α_1 : 計算定数

α_1 は式(2.4)を満たす α_n の 1 番目の正の根である⁶⁾⁸⁾。

$$\alpha_1 \tan(\alpha_1 \cdot L_S) = \frac{\theta_a}{L_A} \quad (2.4)$$

式(2.3)は、両辺に自然対数を取ることで以下のように変換される。

$$\ln \frac{C(t) - C_i}{C_0 - C_i} = \frac{D_e \alpha_1^2}{\theta_a} t + \ln \left[\frac{2\theta_a}{L_A} \cdot \frac{1}{L_S \left\{ \alpha_1^2 + \left(\frac{\theta_a}{L_A} \right)^2 \right\} + \frac{\theta_a}{L_A}} \right] \quad (2.5)$$

式(2.5)の右辺第 2 項は時間変化しない定数項であるため、式(2.5)の左辺と時刻 t の間には勾配 $-D_e \alpha_1^2 / \theta_a$ の直線関係が成立する。この勾配は任意の時刻 $t_1 \sim t_2$ ($t_1 < t_2$) 間の時間差と、それぞれの時刻における式(2.5)の左辺値の差から以下のように求められる。

$$-\frac{D_e \alpha_1^2}{\theta_a} = \frac{\ln(C_i - C(t_2)) - \ln(C_i - C(t_1))}{t_2 - t_1} \quad (2.6)$$

t_1, t_2 : 任意時間 ($t_1 < t_2$)

式(2.6)を D_e について整理し、各パラメータに計測値を代入すれば、土壌試料の拡散係数が求められる。具体的な導出の手順は実験結果にそって後述する。

D_e は温度や気圧、対象とするガスの種類などによって異なるため、試料中の拡散しやすさを表す指標としては、一般に同じ温度・気圧条件下での自由大気中の拡散係数 D_a に対する比である相対拡散係数 D_e/D_a で示すことが多い。これを求める

ため D_a を式(2.7)で求める。

$$D_a = D_0 \cdot \frac{1013}{P} \cdot \left[\frac{T}{273.15} \right]^n \quad (2.7)$$

D_0 : 標準状態における自由大気中の拡散係数

P : 計測時の気圧

T : 計測時の温度

3. 土壌試料の選定

3.1 道路構造の調査

本研究では、土壌試料として一般的な埋設土および一般的な道路舗装等に使用される舗装材を用いて、実運用時に近い条件下でのガス拡散挙動における基礎的なパラメータを得るために、透気係数および、拡散係数の計測を行う。図 1 に舗装の基本構造を示す⁹⁾。

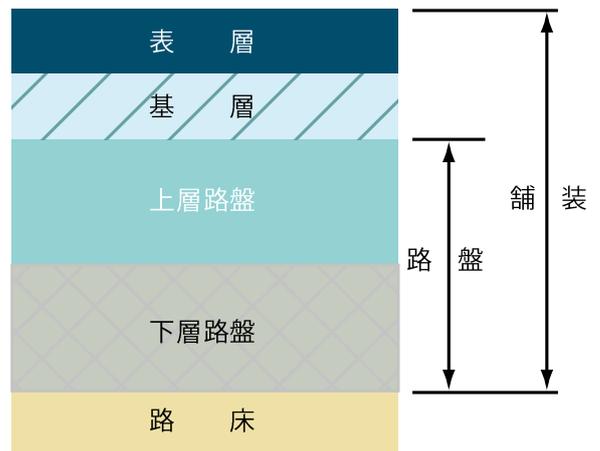


図 1 舗装の基本構造

舗装は、図 1 に示すとおり、大別すると下層路盤、上層路盤、基層、表層の 4 層により構成され、真砂土や山砂等の路床の上に敷設される¹⁰⁾。

路床上に敷設されている路盤は、路面の交通荷重を広く分散し路床にかかる応力を減少させており、通常、下層路盤と上層路盤に分けられる。下層路盤は比較的支持力の小さい安価な材料である現地材料が用いられる場合が多く、上層路盤は支持力の大きい良質な材料が使用される。基層には、路面に掛かる交通荷重を均一に支持分散させる役割があり、通常、加熱アスファルト混合物が用いられる。表層は最上部の層であり、交通荷重を下層に分散させ、一般的には雨水の浸透を防止する。ここにも加熱アスファルト混合物が用いられる。

一般的な舗装はこのような基本構造を基に敷設されるが、交通量や目的等により層の構成、各層の厚さ、用いる材料は様々である。構成物として、碎石には主に JIS で定められた骨材粒度分布を満たす、単粒度碎石、クラッシャーラン、粒度調整碎石の 3 種が用いられる。骨材としては、碎石、砂利、砂、砕砂等、これに類似する材料があり、舗装用骨材には、2.36mm ふるいに止まる粗骨材、2.36mm ふるいを通し 75 μ m ふるいに止まる細骨材、フィラー（石粉）と呼ばれる 75 μ m ふるいを通す鉱物質粉末がある。単粒度碎石は粒度分布範囲が狭く、粒度の揃った骨材により構成される。クラッシャーランは単粒度碎石より粒度分布範囲が広く、粒度調整碎石は更に粒度範囲が広い^{11) 12)}。

前述のとおり、基層および表層には、加熱アスファルト混合物が用いられる。加熱アスファルト混合物は、結合剤であるアスファルトに骨材やフィラーを組み合わせ適切な配合とし、これを所定の温度条件で加熱混合して製造されるものである。アスファルト混合物は交通量、目的に加え、舗装する場所の気象条件等により、配合設計される。

アスファルト混合物の内、粗粒度や開粒度アスファルト混合物は粗骨材が多く配合されており、密粒度、細粒度の順に細骨材やフィラーの配合量が多くなる。アスファルト混合物はこれらの粒度分布を持つ骨材に 3~8% (混合物全量に対する質量百分率) のアスファルトを混合して製造される。

また、アスファルト混合物を敷設する際、路盤上に瀝青材料を薄く散布した後、敷設する。これはプライムコートと呼ばれており、路盤とその上に敷設するアスファルト混合物の付着を良くする等の役割がある。一般的には、粘度が比較的低く、路盤の中によく浸透するアスファルト乳剤 PK-3 (カチオン乳剤) が用いられる。プライムコートの散布量は一般には 1.0~2.0L/m² と定められている。また、アスファルト舗装の基層と表層の間にも薄く瀝青材料を散布する。これは、タックコートと呼ばれ、基層と表層のアスファルト混合物の付着性を高める目的がある。タックコート用瀝青材料には、通常、アスファルト乳剤 PK-4 (カチオン乳剤) が用いられる。タックコートの散布量は一般には 0.3~0.6L/m² である¹³⁾。

3.2 試料の選定

本報告においては、一般的な道路構造部へ使用される舗装として、図 2 に示す、「車道舗装 50 型」に基づき土壌試料を選定した。「車道舗装 50 型」は東京都中央区における呼称であり、地域により「車道アスコン 50 型」等別名称の場合がある。

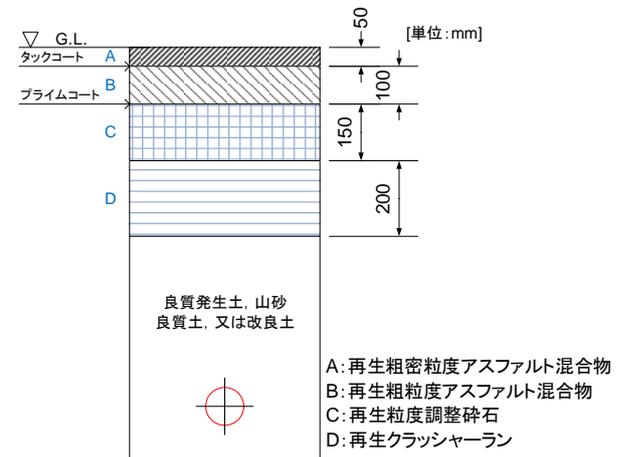


図 2 「車道舗装 50 型」の構造

図 2 に示したとおり、「車道舗装 50 型」舗装は路床上に再生碎石である再生クラッシャーランを用いた 200mm の下層路盤、その上に再生粒度調整碎石を用いた 150mm の上層路盤、路盤上に再生粗粒度アスファルト混合物を用いた 100mm の基層と、再生密粒度アスファルト混合物を用いた 50mm の表層により構成される。

本報告においては、それぞれの土壌の基本的なパラメータを確認するために、代表的な土壌試料として、路床は一般的な埋設土である真砂土を、碎石層は JIS 規格で定められた骨材粒度分布を満たす再生粒度調整碎石 (RM-30: Recycled Mechanically Stabilized Crushed Stone) を、アスファルト層は表層の舗装に一般的に用いられる密粒度アスファルト混合物 (13) を、それぞれ試料として用いて、特性を評価した。

また、土壌の転圧状態、即ち締固め度は、現場における土の乾燥密度を突固め試験から得られた最大乾燥密度で除して得られる数値により評価されるため、本報告における転圧状態は乾燥密度の値により議論する。

透気係数および拡散係数の導出に用いる乾燥密度、含水比などの基本物性は、表 1 に示す JIS 規格に定められた各種試験により特定した。試験

項目(b)により得られる含水比（または含水率）と、試験項目(e)により得られる密度のうちの湿潤密度は、土壌に含まれる水分量に依存するパラメータであるため時間経過により変化する。

本報告における透気係数および拡散係数の計測試験は比較的短時間の計測ではあるが、これらの時間変化の実験結果への影響を考慮する必要がある。ここでは、比較的含水比の低い真砂土を用いることにより、実験中における土壌の状態変化を抑える¹⁴⁾。

表 1 土壌の基本物性計測の試験項目

試験項目	試験方法
(a)土粒子の密度試験	JIS A 1202
(b)土の含水比試験	JIS A 1203
(c)土の粒度試験	JIS A 1204
(d)土の突固め試験	JIS A 1210
(e)現場密度試験	JIS A 1214

3.3 土壌試料の製作

本報告では、実現場の土壌を現地で計測するのではなく、試料として土壌を採取し、実験室内に構築した透気係数・拡散係数計測装置によって計測を行っている。計測にあたっては、まず、透気・係数拡散係数計測手法の妥当性を評価するための比較対象として、含水比や密度等の条件変化がほぼ無視できる理想状態の土壌の模擬試料としてガラスビーズを用いて基礎試験を行った後、地盤各層の試料の計測を行った。特に、真砂土層に関しては、水分量や転圧状態の変化が計測結果に大きな影響を与えるため、本研究では、各計測試験において、同じ含水比、密度になるように調整して計測容器に充填した。

ガラスビーズは中心粒径 $\phi 1200\mu\text{m}$ （ユニチカ社製 UB-2022LN）、 $\phi 512\mu\text{m}$ （不二製作所社製 FGB-35）の 2 種の粒径のものを用いた。ガラスビーズの比重は 2 種共 2.5（メーカー公表値：実験により検証済）である。

アスファルト混合物に関しては、アスファルト舗装の有無とその厚みがガス拡散挙動に及ぼす影響を明らかにするため、施工後 $\phi 100\text{mm}$ の円筒形にコア抜きした後、厚さ 10, 25, 50, 100, 150mm にカットし、試料とした。用いたアスファルトコアの外観を図 3 に示す。



図 3 アスファルトコアの外観
(左から、厚さ 10, 25, 50, 100mm)

土壌試料を充填する容器として、真砂土および碎石に関しては高さ 200mm、内径 $\phi 100\text{mm}$ のアクリル容器を用い、定めたパラメータで充填した。

アスファルトコアは内径 $\phi 120\text{mm}$ のアクリル製円筒形容器に固定し、厚み違いのアスファルトコアを固定するため、各アスファルトコアと同じ厚さの容器をそれぞれ用いた。アスファルトコアに関してはコア採取の施工誤差を考慮し、10mm のクリアランスをとった容器を用いているが、アスファルトコア側面と容器の間から回り込んだ水素、および酸素が、実験に影響を与えることを考慮し、コア側面をブチルゴム系テープにて気密処理した後、変性シリコンコーキング剤および、バックアップ材により隙間を充填することでガスの回り込みを阻止し、固定した。

また、これらは、透気係数および拡散係数の計測装置それぞれと接続が可能であり、土壌試料とアスファルトの状態を変化させることなく透気係数および拡散係数を計測することが可能である。固定後の土壌試料の外観を図 4 に示す。



図 4 アクリル容器固定後の土壌試料
(厚さ 左 : 10, 右 : 25, 上 : 100mm)

4 透気係数計測手法の開発

4.1 透気係数計測装置の開発

開発した透気係数計測装置の構成を図5に、外観を図6に示す。

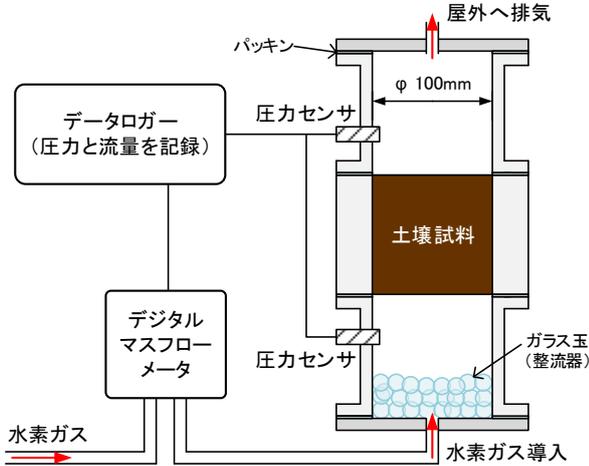


図5 透気係数計測装置の構成

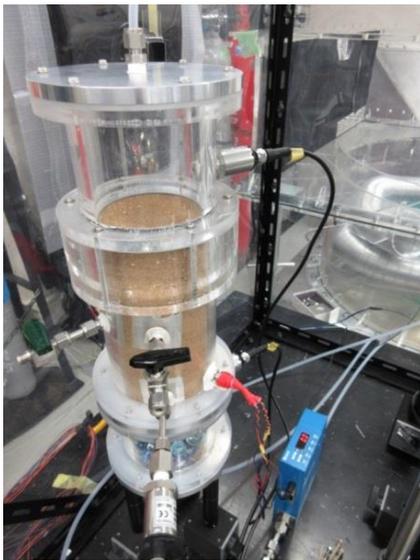


図6 透気係数計測装置の外観（真砂土計測時）

透気係数計測装置は、3.3節で製作した土壌試料を、2つの円筒形アクリル容器で上下から挟み込む構造となっている。容器の接続部は、真空グリスを塗布したパッキンで気密し、下方のガス導入側の容器には、ガスの流れを分散させる整流器としてガラス玉（ビー玉）を充填した。試料が真砂土の場合には、試料下面にパンチングメッシュを取り付けて保持した。

開発段階では、試料下面に直接ガスを導入する

構成の装置を製作し、計測を行ったが、ガスが土壌試料内を拡散し試料断面全体に広がるまでに一定の距離を必要とするため、本来試料の長さによらない透気係数が試料長に依存する結果となった。そのため、試料の上下に空間を設けることで、試料断面全体にガスを導入できる構成とした¹⁵⁾。

計測の際には、デジタルマスフローメータ（KOFLOCK社製 /8500MM-0-2-1/20SLM）で導入ガスの流量を、上下の容器に取り付けた圧力センサ（長野計器社製/KP-15-17G）によって入口圧（下部容器内の圧力）と出口圧（上部容器内の圧力）を測定する。計測したデータは、データロガー（GRAPHTEC社製/ Midi LOGGER GL820）で記録し、PC上で解析を行った。

4.2 透気係数計測手順

本研究では、水素ガスを対象として、土壌試料の透気係数計測実験を行った。実験は、安全性を考慮し、ドラフト装置の下で換気しながら行った。計測では、ガスの供給圧力を3段階程度変化させ、ガス流量、入口圧、出口圧の測定を行う。真砂土を試料とした場合の透気係数計測データの事例を図7に示す。

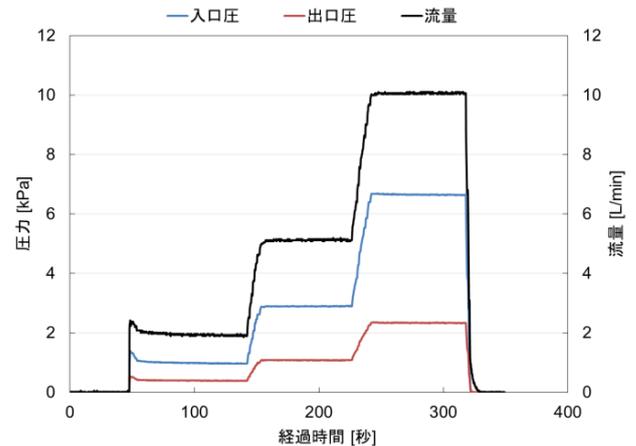


図7 透気係数計測の計測結果事例

図7の計測例では、ガスの流量が2, 5, 10 L/minとなるようにガス供給圧を調整し、透気係数の計測を行っている。一定時間経過して流量が安定した時点での差圧（入口圧－出口圧）およびガス流量を測定値とし、式(2.1)に従って透気係数を計算する。最後に各流量における透気係数を平均し、その試料の透気係数とした。

4.3 計測方法の妥当性評価

透気係数は、土壌の物性によって定まる係数であり、同一の試料かつ同一の状態であれば、試料長や試料径によらず一定の値となるはずである。真砂土および碎石を試料とした場合には、含水比や転圧状態の変化により透気係数が大きく変化するため、計測装置自体の測定精度を評価するのが難しい。そのため、本装置による透気係数計測の妥当性評価を目的として、状態変化の影響のないガラスビーズ（ $\phi 1200\mu\text{m}$ ）を使って基礎試験を実施した。結果を図8に示す。

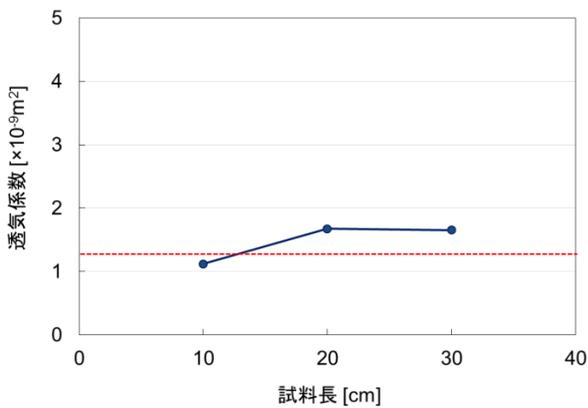


図8 透気係数計測結果（ビーズ $\phi 1200\mu\text{m}$ ）

図8の赤点線は、理論式¹⁶⁾を基に計算したガラスビーズ（ $\phi 1200\mu\text{m}$ ）の透気係数の理論値（ $1.282 \times 10^{-9} \text{m}^2$ ）である。計測結果は、約 $1 \sim 2 \times 10^{-9} \text{m}^2$ 付近に分布しており、オーダーとしては理論値に近い計測結果が得られている。一般に、透気係数は試料によって指数関数的に増減する値であるため、理論値近傍の計測値が得られたことをもって、本装置による透気係数計測方法は妥当であると判断した。結果に若干の測定誤差がみられるのは、真砂土やアスファルトを試料とすることを想定して装置を製作したため、差圧の小さくなるガラスビーズの計測においては、計測機器の分解能が十分でないことが原因であると考えられる。また、測定結果に試料長に対する依存性は見られず、複数回測定を行っても概ね $1 \sim 2 \times 10^{-9} \text{m}^2$ 程度の範囲に計測値が収まることを確認した。

5 拡散係数計測手法の開発

本節では、土壌試料の拡散係数の計測について述べる。計測装置および拡散係数の算出方法については、遅沢省子氏「土壌中のガスの拡散測定法とその土壌診断やガス動態解析への応用」¹⁷⁾、川本健氏 他「Gas Transport Parameters in the Vadose Zone : Gas Diffusivity in Field and Lysimeter Soil Profiles」¹⁸⁾他^{19) 20) 21)}を参考に実施した。

5.1 拡散係数計測装置の開発

装置は遅沢式拡散係数計測装置を参考にして開発し、前述のとおり、透気係数および拡散係数を土壌試料の状態を変化させることなく計測することが可能である。拡散係数計測装置の構成を図9に、外観を図10に示す。

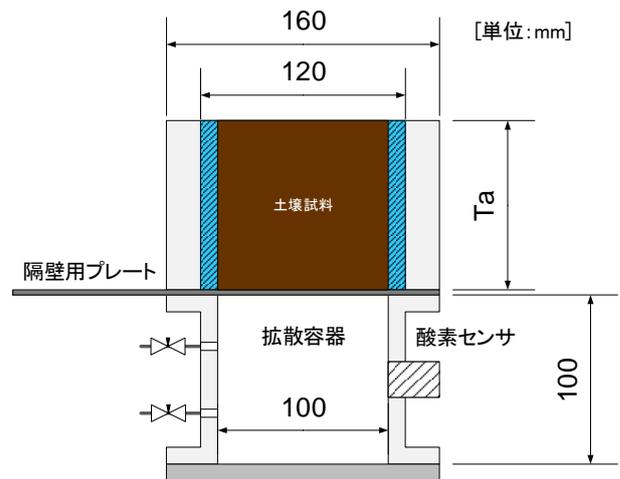


図9 拡散係数計測装置の構成

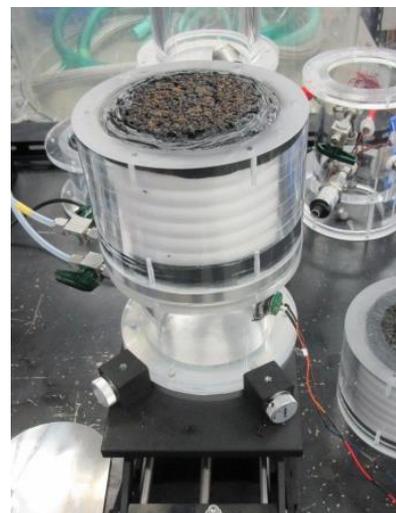


図10 拡散係数計測装置の外観

装置は窒素で置換した拡散容器と試料容器を接続し、拡散容器内にて、試料を透過し拡散する酸素濃度を計測する構造とした。アクリル製の試料容器部、拡散容器部、およびそれぞれの容器を遮断する隔壁用プレートからなり、隔壁用プレートを引き抜くことにより遮断されている試料容器と拡散容器内の空間を一体化させる。各試料容器は3.3節で述べた仕様である。底部には土壌試料の落下防止のパンチングメッシュを敷設し、リング状のステンレス金具によって固定した。拡散容器の内径はアスファルトコアと同径の $\phi 100\text{mm}$ であり、気密性を高めるための真空グリスを接触面に塗布後、試料容器および拡散容器の間に隔壁用プレートを挟み、それぞれの容器内の空間を隔離した状態でボルトにより固定した。

拡散容器には酸素ガスセンサと窒素置換用パージラインを設置した。窒素流出側にはバルブの操作時間を確保し、拡散容器への大気からの酸素の逆流を遅延させるため約5mの配管を接続した。酸素濃度センサには光明理化学工業製 OC-6B ($\phi 2.0 \times 2.08\text{cm}$) を用いた。この計器はガルバニ電池式の酸素ガスセンサであり、計測範囲 0～100%、90%応答が10秒以内である。計測したデータは、データロガー (GRAPHTEC 社製/ Midi LOGGER GL820) にて記録した。

拡散係数の決定において、拡散係数は装置の試料長さ、容器径、容器の形状に依存しないが、装置の気密性が低い場合、土壌試料以外の場所から生じる恐れがある。これによる気流の発生により、酸素センサの濃度の読みにばらつきが生じ、流入による酸素濃度の上昇値も併せて計測され、正しい濃度の上昇値を得られないため、装置の気密性には十分留意する必要がある。

また隔壁用プレートの引抜き時に空気の流入が考えられる。本装置は大気との相互拡散を計測するものであり、酸素濃度の変化量は最大で21%である。拡散容器の体積に対し、引抜き時の酸素の流入量が多いと、拡散容器内の酸素の濃度変化範囲が減ってしまい、十分な点数のデータを得る前に濃度変化が落ち着いてしまう恐れがあるため、隔壁用プレートの引抜き操作にも十分留意する必要がある。

5.2 拡散係数の計測手順

拡散係数の計測手順を以下に示す。

- ① 試料を試料容器に充填する。
- ② 真空グリスを塗布した試料容器と拡散容器を、隔壁用プレートを容器間に挿入した状態で接続し、それぞれの容器を隔離する。
- ③ 拡散容器内に窒素ガスを気流が立たない程度に流入させ、酸素ガス濃度が0%になるまで緩やかに置換する。
- ④ 酸素ガス濃度が0%となったことを確認後、拡散容器内圧と大気圧との間に差圧が発生することを防ぐため、流出側を大気解放した状態に、窒素流入側のパージラインを閉じ、その後、流出側の順にパージラインのバルブを閉じる。
- ⑤ 置換後、酸素濃度の指示値のぶれが落ち着くまで待つ。
- ⑥ 容器内の気流が落ち着いた後、隔壁用プレートを引抜き、試料を通過して拡散する酸素を拡散容器に接続したセンサで計測する。
- ⑦ 酸素センサの濃度値が大気中の酸素濃度まで到達した時点、若しくは、解析に十分な点数のデータが取得できた時点で計測を終了する。

5.3 計測方法の妥当性評価

本計測手法の妥当性を評価するために、中心粒径 $\phi 1200\ \mu\text{m}$ 、 $\phi 512\ \mu\text{m}$ のガラスビーズを土壌試料として拡散係数の計測を行った。大気中の酸素を計測して、2.2節で述べた手法により水素の拡散係数を得る。試料容器長は150mm、試料の空隙率は0.39とし、複数回同じ条件の計測を行うことで、実験装置の再現性を確認した。図11に $\phi 1200\ \mu\text{m}$ のガラスビーズを試料とし同試料に対し4回計測した拡散係数計測における酸素濃度の経時変件事例を示す。また、図12に図11にて得られた $\phi 1200\ \mu\text{m}$ ③のデータを用いて実施した酸素濃度変化量の直線回帰事例を、表2、表3に拡散係数計測結果をそれぞれ示す。

図11に示すとおり、拡散係数の計測では、土壌試料と拡散容器が接続された瞬間から、拡散容器における酸素濃度の経時変化データが得られるが、計測開始最初期は隔壁用プレートの引き抜きによる拡散容器内への空気の流入が起こるため、正確

な酸素濃度の上昇値を得ることが難しい。そのため、計測開始最初期のデータは除外して酸素濃度の上昇を評価する。また、拡散容器中の酸素濃度が大気中の酸素濃度まで到達した場合は、到達直前以降のデータも併せて除外する。

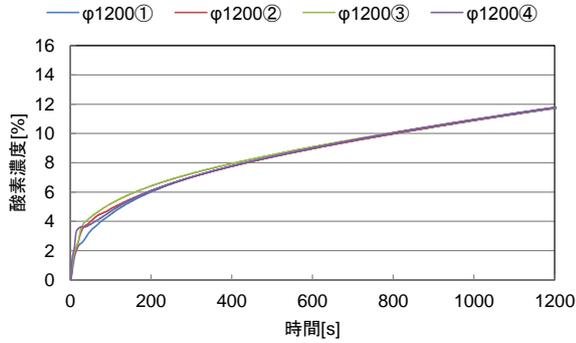


図 11 酸素濃度の経時変化事例
(ビーズ中心粒径 ϕ 1200 μm , 試行回数 4 回)

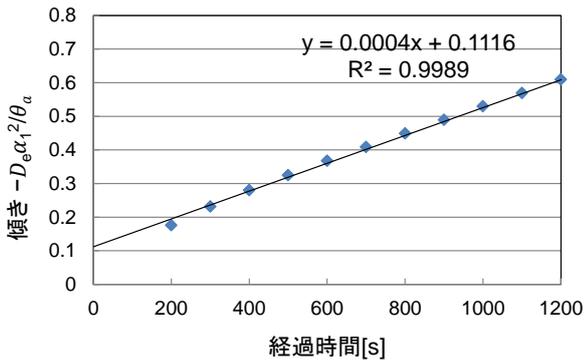


図 12 酸素濃度変化量の直線回帰事例
(ビーズ中心粒径 ϕ 1200 μm , 試料容器長 150mm)

次に、図 12 に示すとおり、得られた酸素濃度のデータから、ある 2 点の時間における酸素濃度の変化量をプロットし直線回帰を行い、その直線の勾配を求める。勾配を求めるに当たり、前述の除外するデータ範囲を除いた状態で近似曲線を求める。直線回帰により求めた勾配と、試料容器の長さ L_S 、拡散容器の長さ L_A 、試料の空隙率 θ_a から、式(5.3)を用いて計算定数 α_1 を算出する。酸素の拡散係数 $D_e(O_2)$ は、得られた計算定数 α_1 と式(5.5)を用いて求めることが可能となる。算出した酸素の拡散係数と標準状態における自由大気中の酸素の拡散係数 $D_0(O_2)$ から試料の相互拡散係数 D_e/D_0 を算出し、相互拡散係数と自由大気中の水素の拡散係数 $D_0(H_2)$ より、対象の試料における水素の拡散係数 $D_e(H_2)$ を導出する。計算定数 α_1 は、

陽解的に求めることができないため、収束計算を行って導出する。

表 2 に示すとおり、中心粒径 ϕ 1200 μm のガラスビーズを用いた複数回の計測結果について良好な再現性が得られている。変動係数は 0.0168 であった。

表 2 拡散係数計測の再現性確認試験結果
(ビーズ中心粒径 ϕ 1200 μm , 試料容器長 150mm)

試行回数	D_e/D_0	$D_e(H_2)$ [m^2/s]
1	0.3986	2.8304E-05
2	0.3853	2.7354E-05
3	0.3924	2.7860E-05
4	0.3996	2.8373E-05

表 3 拡散係数計測の再現性確認試験結果
(ビーズ中心粒径 ϕ 512 μm , 試料容器長 150mm)

試行回数	D_e/D_0	$D_e(H_2)$ [m^2/s]
1	0.3607	2.5610E-05
2	0.3401	2.4145E-05
3	0.3540	2.5135E-05
4	0.3491	2.4785E-05

表 3 に示すとおり、中心粒径 ϕ 512 μm のガラスビーズを用いた複数回の計測結果について良好な再現性が得られている。変動係数は 0.0247 であった。拡散係数は理論的には土壌試料の空隙率にのみ依存する値であり、ガラスビーズの中心粒径が変化しても空隙率が等しい場合同じ値を示すため、中心粒径 ϕ 1200 μm および ϕ 512 μm の計測結果は概ね一致している。

次に、中心粒径 ϕ 1200 μm のガラスビーズを用いて、拡散係数の試料容器長依存性を確認した。試料容器長は 50, 100, 150, 300mm とし、試料容器内の空隙率は 0.39 とした。実験結果を表 4 に示す。

実験結果から計測方法の妥当性を考える上で、まず、土壌中の気体の拡散に係る研究において、これまでに提案されている主な実験式・半理論式の事例を表 5, 表 6 に、気相率による拡散係数モデルの推移を図 13 に示す。ここで D は拡散係数、 D/D_0 は相互拡散係数、 V_a は気相率 (空隙率) を示す。土壌試料としてガラスビーズを用いているため、ここでは含水比、土壌状態は考慮していない。

表 4 拡散係数計測の試料長依存性確認試験結果
(ビーズ中心粒径 ϕ 1200 μm)

試料長 [mm]	D_e/D_0	$D_e(H_2)$ [m^2/s]
50	0.3939	2.7966E-05
100	0.3829	2.7182E-05
150	0.3986	2.8304E-05
300	0.4012	2.8482E-05

表 5 拡散係数の実験式・半理論式の事例²²⁾

文献筆頭著者	発表年	相関関係
Penman	1940	Linear
Van Bavel	1952	Linear
Wesseling	1962	Linear
Buckingham	1904	Nonlinear
Marshall	1959	Nonlinear
Millington and Qurik (MQ)	1960	Nonlinear

表 6 半理論式による気相率 0.39 時の拡散係数計算結果事例²³⁾

拡散係数モデル	関係式	D/D_0
Penman	$D/D_0 = 0.66V_a$	0.257
Van Bavel	$D/D_0 = 0.61V_a$	0.238
Wesseling	$D/D_0 = 0.9V_a - 0.1$	0.251
Buckingham	$D/D_0 = V_a^2$	0.152
Marshall	$D/D_0 = V_a^{\frac{3}{2}}$	0.244
MQ	$D/D_0 = V_a^{\frac{4}{3}}$	0.285

表 6 に示したとおり、拡散係数 D は気相率（空隙率）のみを変数とする関数として整理されている。実際の土壌では、液相（水分）の影響や気相孔隙の形状・分布など気相率以外の量的・質的なパラメータを考慮する必要性が指摘されているものの、様々な土壌について気体拡散計測例を蓄積するような研究は少ないのが現状である。仮に理想的な条件として、ガラスビーズ層を想定（粒径：一定値、液相なし、気相率（空隙率：0.39）として相互拡散係数を試算すると、最大値が 0.285、最小値が 0.152 となり、実験式・半理論式による相互拡散係数の推定結果は比較的広範囲に分布する。

土壌試料としてガラスビーズを用いて、拡散係数の解析モデルを用いた推算値と実験結果を比較した結果を図 14 に示す。ここでは、中心粒径 ϕ 512 μm のガラスビーズを用いて実験を行い、空隙率は 0.39 とした。メーカ公表のガラスビーズの比重を用いて、実験においても正確に空隙率を再現した。

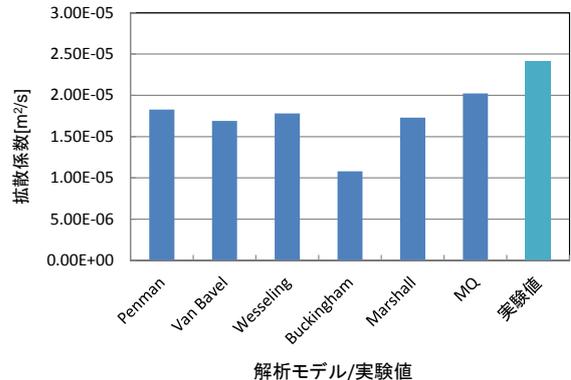


図 14 拡散係数の解析モデルを用いた推算値と実験結果の比較

図 14 に示したとおり、実験結果はいずれの推算値よりもやや大きい値 ($2.41 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$) を示した。また、再現性評価試験により確認した拡散係数計測装置の計測結果のばらつきは $\pm 7\%$ であり、これらを加味し、それぞれの推算値同士のばらつきと比較しても、実験結果は推算値との大幅な差異はないと言える（最大+20%程度）。

従って、いずれの拡散係数の解析モデルと比較するかにもよるが、本手法による実測値を用いることにより大幅な拡散挙動の違いは生じないものと考えられる。

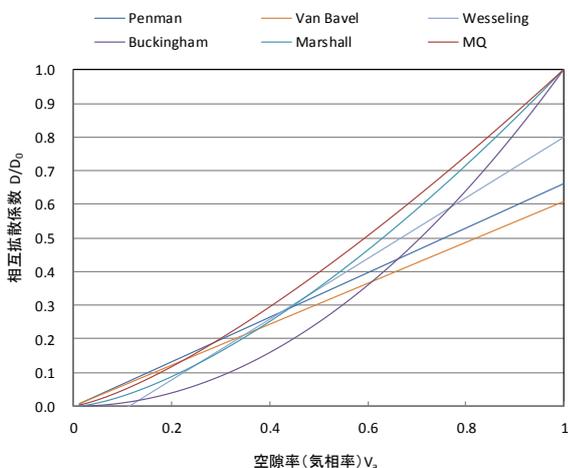


図 13 気相率による拡散係数モデルの推移

6 計測結果と考察

6.1 透気係数計測結果および考察

真砂土の透気係数は、試料の締固め具合によって大きく変化する。締固め易さは、土壌の水分量（含水比＝水分量/乾燥質量 で表す）により変化するため、含水比を変化させた真砂土を計測容器に転圧しながら充填することにより、密度の異なる土壌試料を用意し、透気係数を計測して比較を行った。計測結果を表 7 に示す。

表 7 真砂土の透気係数

含水比[%]	乾燥密度 [g/cm ³]	透気係数 [×10 ⁻¹² m ²]
3.1	1.74	58.3
6.2	1.79	52.9
10.0	1.91	9.84
12.4	1.92	0.667

表 7 中の乾燥密度は、土壌の水分を除く単位体積あたりの質量で定義され、土の締固め具合の指標として一般的に用いられる量である²⁴⁾。

更に、空隙率（土壌のうち固相を除く気相と液相の割合）で結果を整理する。乾燥密度を ρ_b 、土粒子密度（土の粒子自体の密度）を ρ_s とおくと、空隙率 φ は、式(6.1)で表される。

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (6.1)$$

表 1 に示した JIS 試験によって求めた真砂土の土粒子密度は、2.657 g/cm³であった。これと表 7 の乾燥密度をもとに計算した空隙率を横軸とし、縦軸に真砂土の透気係数を対数表示で整理したグラフを図 15 に示す。

一般に、透気係数 K と空隙率 φ には、 α 、 β を定数として、式(6.2)の関係が成り立つとされる²⁵⁾。

$$\log K = \alpha \cdot \varphi + \beta \quad (6.2)$$

この関係は片対数グラフにおいて直線となる関係であるが、 φ のある点において α 、 β の値が変わり、折れ線となることが知られている。図 15 を見ると、空隙率 φ が 0.3 付近を変曲点として、2本の直線上にのる結果となっており、定説に近い。

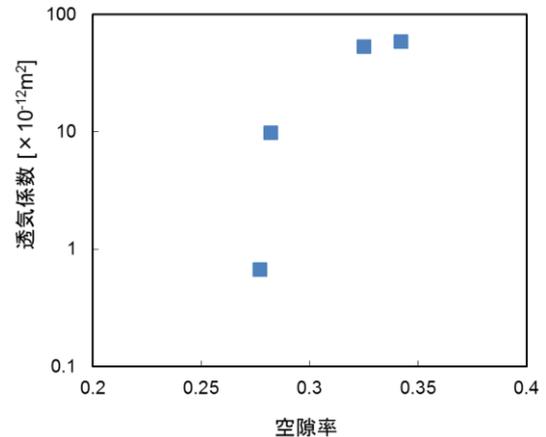


図 15 真砂土の透気係数（空隙率整理）

次に、一般的な道路構造において使用されている砕石層の透気係数計測を行った。砕石は 3.2 節で述べた粒度調整再生砕石 RM-30 を用いた。

計測の結果、砕石層の透気係数は、 $2.58 \times 10^{-11} \text{m}^2$ となった。土質試験により得られた砕石層の空隙率は 23.2%であり、これを真砂土の透気係数計測結果と比較して表示すると、図 16 のようになる。

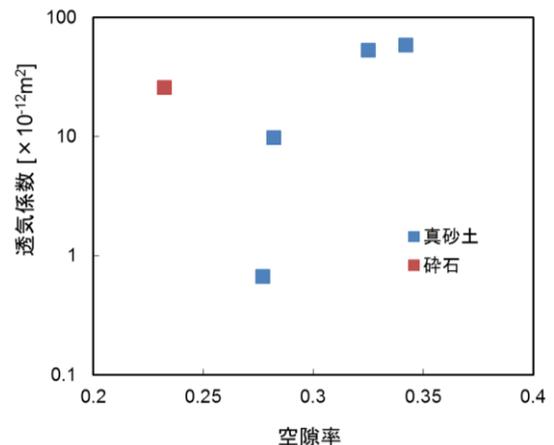


図 16 砕石層の透気係数（真砂土との比較）

真砂土と比較すると、砕石層は、空隙率が低いにも関わらず、透気係数が高い結果となった。これは、砕石層には真砂土と比較して大径の粒子が多く含まれているためであり、同じ空隙率であっても粒子間に空間ができやすく、ガスが透過しやすい構造になりやすいことを考えれば、妥当な計測結果であると考えられる。

続いて、アスファルトを試料として、透気係数計測試験を行った結果を図 17 に示す。

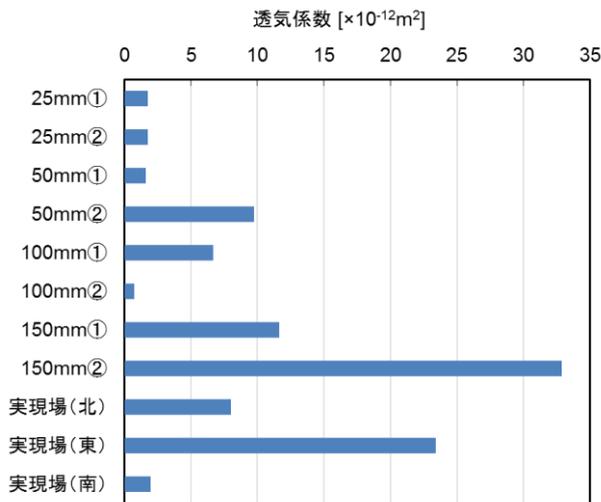


図 17 アスファルト透気係数計測結果

厚さ 25, 50, 100, 150 mm のアスファルトは、3.4 節で示した方法で各厚さにつき 2 個製作し計測した。試料名が実現場（北）、（東）、（南）の試料は、大規模水素漏えい試験装置（直径 7m の円筒形）の表面に施工した厚さ 150mm のアスファルト層からコア抜きして製作した試料である。

図 17 から分かるとおり、アスファルトの透気係数は大きくばらつく結果となった。アスファルトを試験体とした場合には、ガスを透過させるためにガラスビーズや真砂土の場合と比較して高い供給圧が必要となるため、計測容器の気密性がより重要となる。容器の気密が十分ではなく、計測時に水素ガスが容器接続部等から漏えいした場合には、実際よりも透気係数が大きく算出される。そのため、計測容器の気密性を確認する作業を行ったが、リークが確認されなかった場合においても、試験体の違いによる透気係数の個体差はかなり大きかった。これは、アスファルト施工時の転圧が完全に均一ではないことや、アスファルト内部の空隙の配置によっては、ガスの流路ができてガスが流れやすくなる場合があること等が原因と考えられる。このように、アスファルトを試料とした場合には透気係数の個体差が大きいいため、計測方法に工夫が必要になると考えられる。現場のアスファルト層全体としての透気係数をより正確に求めるためには、多数のサンプルを取って平均する方法や、現場に計測装置を設置して計測する（原位置透気係数計測）²⁵⁾ などの方法が考えられる。

6.2 拡散係数計測結果および考察

図 10 に示した拡散係数計測装置を用い、大気中酸素の拡散係数を計測することにより、土壌試料の相互拡散係数および、水素の拡散係数を計測した。計測結果を表 8 に示す。ここで AS はアスファルト混合物を表し、括弧内の数値は試料の厚さを示す。

表 8 拡散係数計測結果

土壌試料	空隙率 [%]	D_e/D_0	$D_e(H_2)$ [m^2/s]
真砂土 (200mm)	23.64	0.2250	1.5978E-05
碎石(200mm)	23.22	0.1336	9.4884E-06
AS(25mm)	6.90	0.0086	6.1304E-07
AS(100mm)	6.90	0.0080	5.6919E-07
AS(150mm)	6.90	0.0109	7.7537E-07

土壌の拡散挙動についてそれぞれの土壌試料の相互拡散係数にて考察すると、真砂土、碎石、アスファルトの順に値が小さい結果となった。真砂土と碎石の相互拡散係数はアスファルトに比べて 10 倍以上あり、アスファルト中のガスの濃度上昇勾配が真砂土・碎石と比較すると緩やかであるという結果となった。

アスファルトの厚みで比較をした場合、相互拡散係数はほぼ同じ値を示しており、表 6 に示したとおり試料長には依存しない空隙率のみを変数とする関数であるということが確認できた。

7. まとめ

地中におけるガス漏えい・拡散の挙動を予測するために必要である透気係数と拡散係数の計測装置および計測手法を開発し、一般的なアスファルト舗装の構成要素である真砂土、碎石、アスファルトの透気係数と拡散係数の計測を行い、各土壌試料のガス透気・拡散特性を確認した。

本成果が広く有効活用され、ガス導管の保守管理、検知等における安全性の向上に資することができれば幸いである。

【謝辞】

本研究開発は、経済産業省平成 28-30 年度水素導管供給システムの安全性評価事業の一環として行われたものであり、関係各位に感謝致します。

【参考文献】

- 1) 中山顕：“多孔質伝熱のモデリングの進展”，日本機械学会熱工学コンファレンス(2005)
- 2) 宮崎毅，西村拓：「土壌物理実験法」，東京大学出版会，pp.168-176 (2011)
- 3) 岡本英樹他：“地中での漏えいガスの拡散挙動に関する実証研究 数値シミュレーションモデルを用いた適用性検証”，安全工学，pp.38-46,(2009).
- 4) Kaviany, M., Principles of Heat Transfer in Porous Media, Springer (1991).
- 5) 濱本昌一郎，川本健 他：「境界条件が原位置通気係数の算出に用いられる形状係数に及ぼす影響」，土木学会論文集 C, Vol.65, No.2, pp.579-586, (2009)
- 6) 濱田洋平 他：「遅沢式拡散係数測定装置を用いた草地土壌のガス拡散係数の測定」，筑波大学陸域環境研究センター報告，No.7, pp.71-86 (2006)
- 7) 日本化学会：「化学便覧 基礎編Ⅱ」，丸善
- 8) 海野将孝他：“土壌保水特性に基づくガス拡散係数の予測モデルの提案と検証”，第 48 回土壌物理学学会シンポジウム(2006)
- 9) 小谷昇他：「図解 土木講座 アスファルト混合物の知識」(改訂 3 版)，技報堂出版株式会社 (2010)
- 10) (社)日本道路協会：「舗装設計施工指針 (平成 18 年版)」
- 11) (社)日本道路協会：「舗装施工便覧 (平成 18 年版)」
- 12) (社)日本道路協会：「舗装再生便覧 (平成 16 年版)」
- 13) (社)日本アスファルト乳剤協会：「アスファルト乳剤の基礎と応用技術」平成 18 年版
- 14) 新家憲司：“土壌層に流体を圧送したとき発生する圧力 (第 1 報) —水分を含む土壌に気体を流した場合—，農業機械学会誌, Vol.41, No.4, pp.542-552 (2011)
- 15) 日比義彦他：“土壌の通気帯におけるガス成分の分散現象に関する室内実験”，土木学会論文集 G, Vol.63, No.1, pp.30-39(2007).
- 16) Kaviany, M.：“Principles of Heat Transfer in Porous Media”，Springer (1991)
- 17) 遅沢省子：「土壌中のガスの拡散測定法とその土壌診断やガス動態解析への応用」農環研報，15, pp.1-66 (1998)
- 18) K. Kawamoto, P. Moldrup, P. Schjonning, B. V. Iversen, D. E. Rolston, and T. Komatsu：“Gas Transport Parameters in the Vadose Zone：Gas Diffusivity in Field and Lysimeter Soil Profiles”，Published in Vadose Zone Journal, No.5, pp.1194-1204 (2006)
- 19) 赤木寛一 他：「ガスの土中での移動特性」，第 45 回地盤工学研究発表会，D-02, pp.867-868(2010)
- 20) MHK-工房 <http://www.mhk-koubou.com/>
- 21) Muhammad Naveed, et al.,：“Gas Dispersion in Granular Porous Media under Air-Dry and Wet Conditions”，Soil Si.Am.J.Vol 76, pp.845-652 (2011)
- 22) 濱本昌一郎，西村拓：“古典を読む R.J.Millington and J.P.Quirk 著「多孔質媒体中の物質移動」”，土壌の物理，No.128, PP.39-46(2014)
- 23) 大江修造：「物性推算法」，データブック出版社(2002)
- 24) Jury William A.他：「土壌物理学—土中の水・熱・ガス・化学物質移動の基礎と応用」
- 25) 長田昇：「土壌の通気性に関する実験的研究 (I)」，農業土木学会研究別冊，第 7 号(1963)

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。

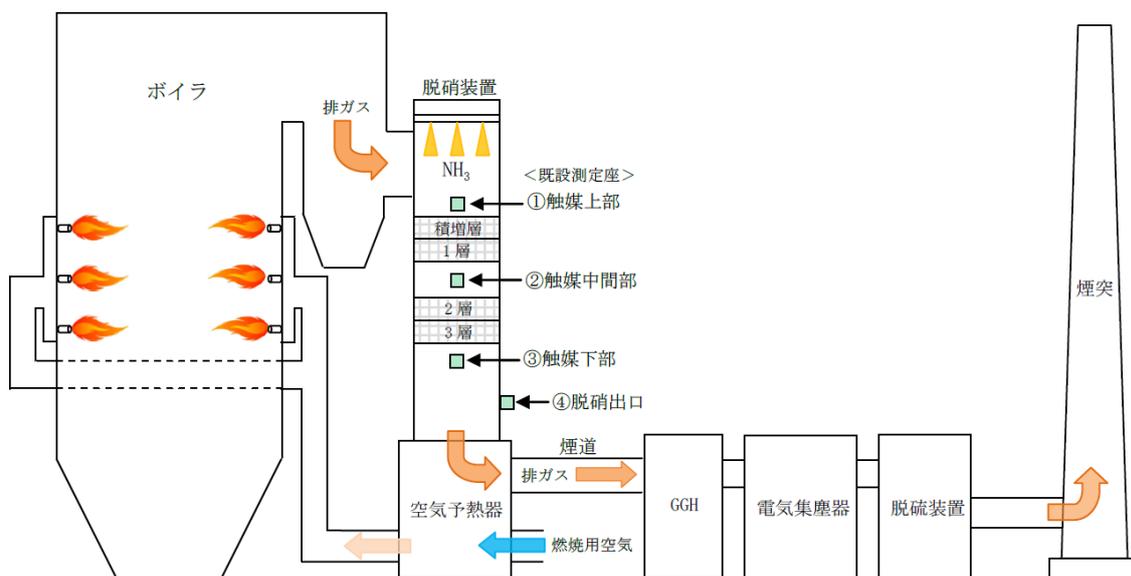


図1 ボイラ排ガス処理系統と脱硝装置各部の排ガス測定座

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。また複数箇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。

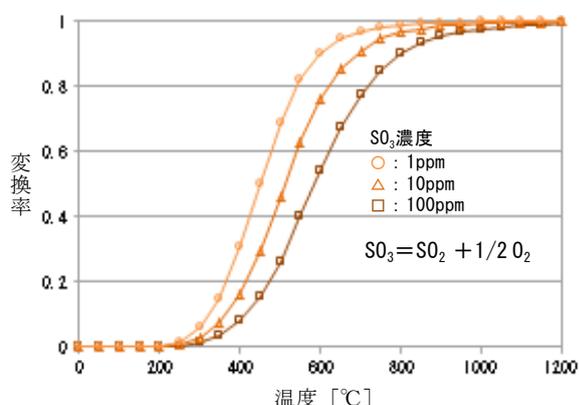
2.4 加熱変換方式の採用と改良の経緯

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。

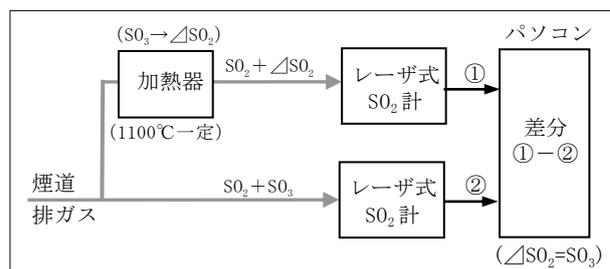


図3 SO₃加熱変換・2系統 SO₂ 差分測定方式

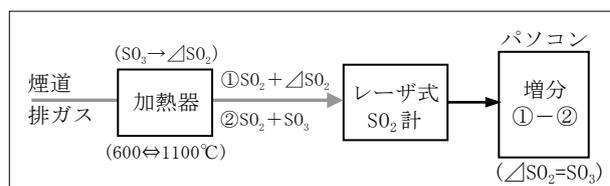


図4 SO₃加熱変換・1系統 SO₂ 増分測定方式

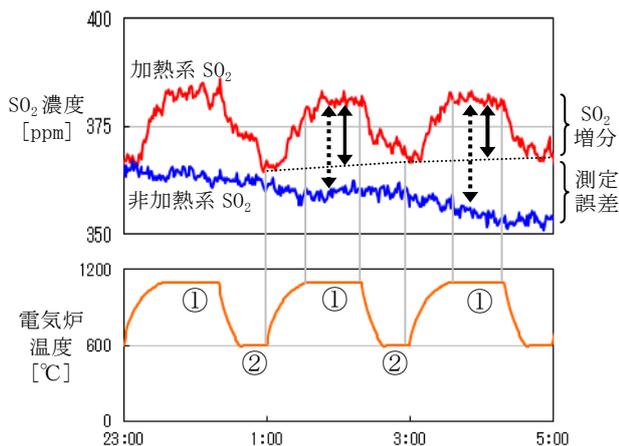


図5 1系統 SO₂ 増分測定方式の効果

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。

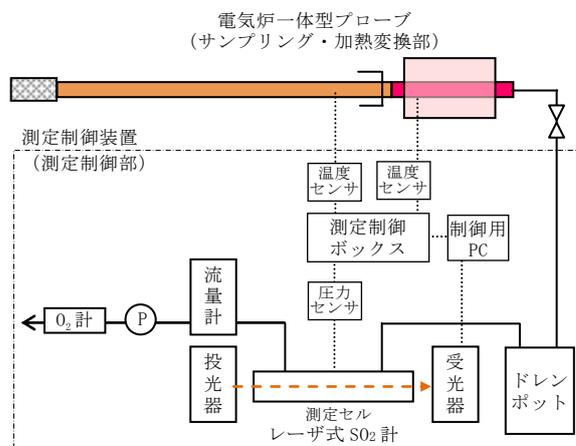


図6 試作装置の基本構成

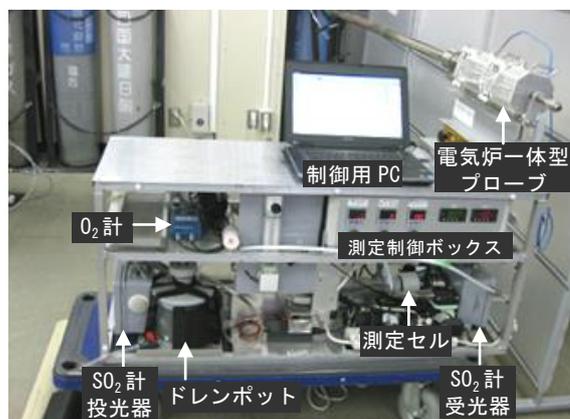


図7 試作装置の外観

(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。

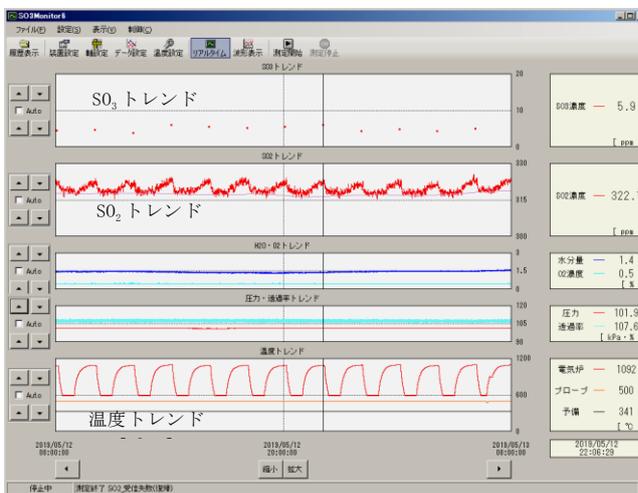


図8 測定画面

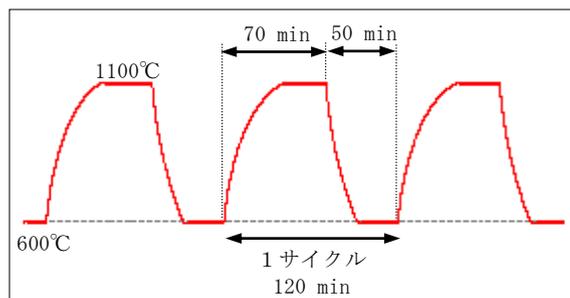


図9 電気炉の温度上下パターン

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)

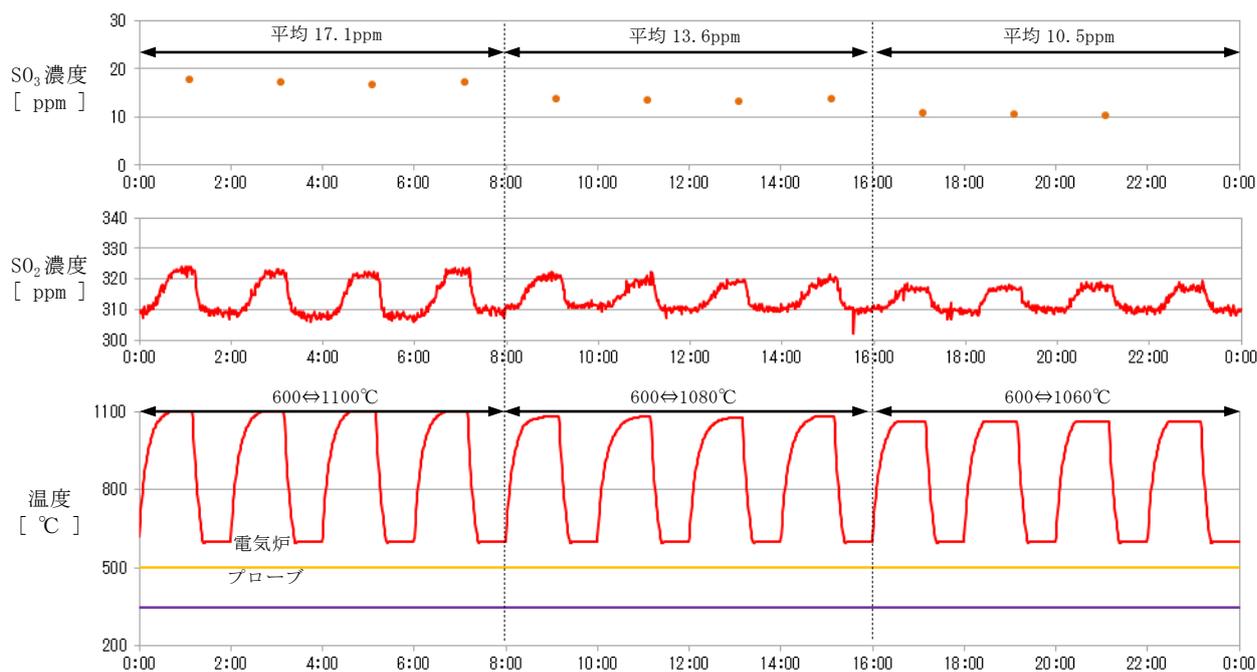


図 11 基本性能試験および低温側 600℃ 設定における電気炉温度パターンの影響評価試験

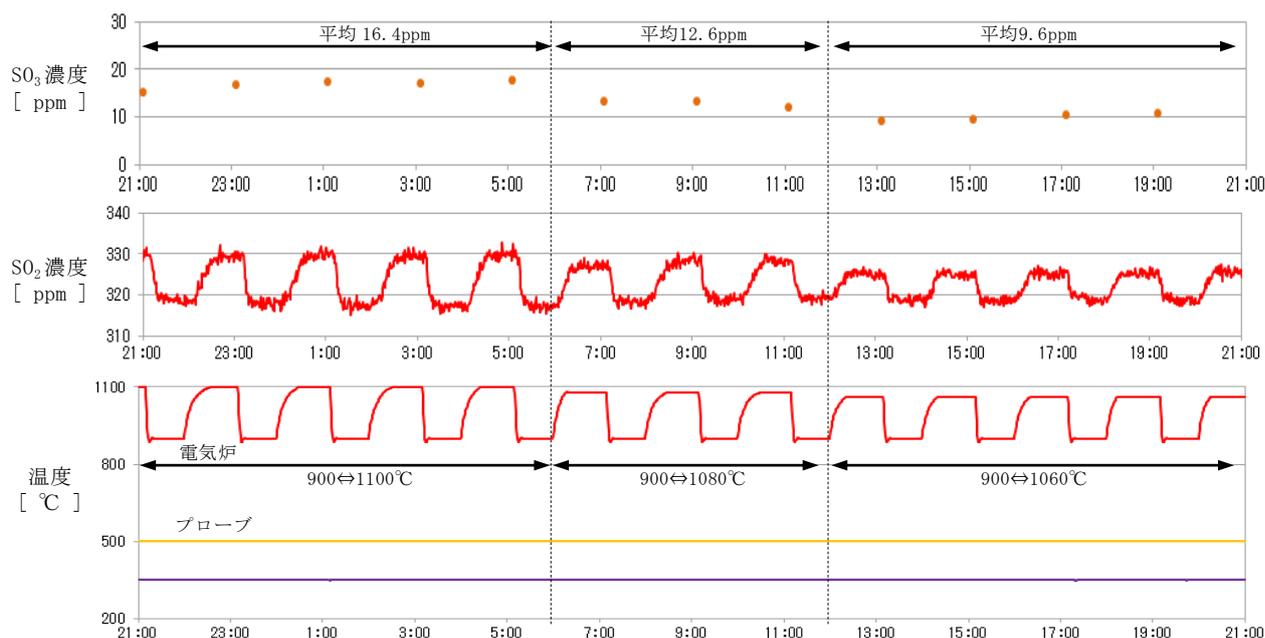


図 12 低温側 900°C設定における電気炉温度パターンの影響評価試験

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はあるが、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。

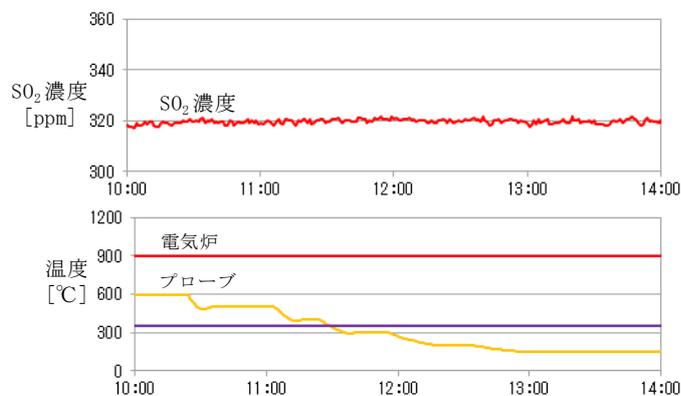
(3) プローブ温度の影響評価試験

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。

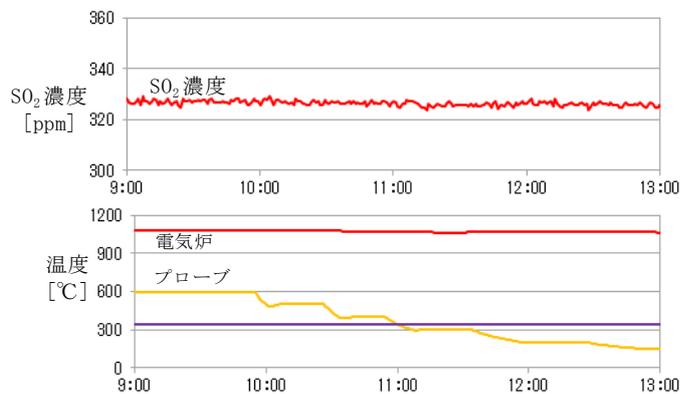
いずれの温度条件でもSO₂測定値は変化なく安定推移しており、実験室においてプローブ温度の影響がないことを確認した。

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

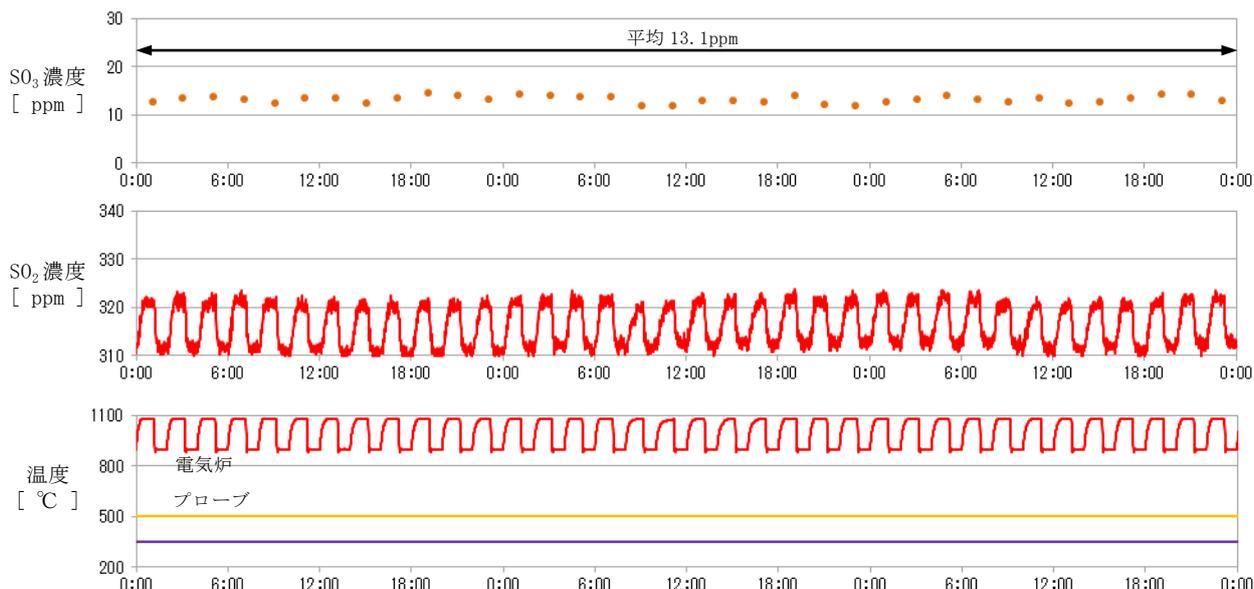


図 14 実験室での連続稼動試験(900⇔1080°C)

(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。

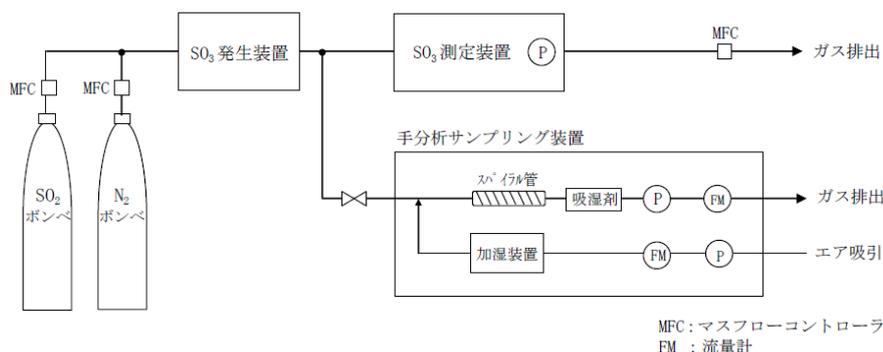


図 15 手分析との比較試験系統図

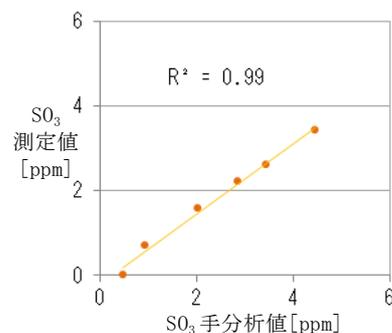


図 16 手分析と測定値の相関

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

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。

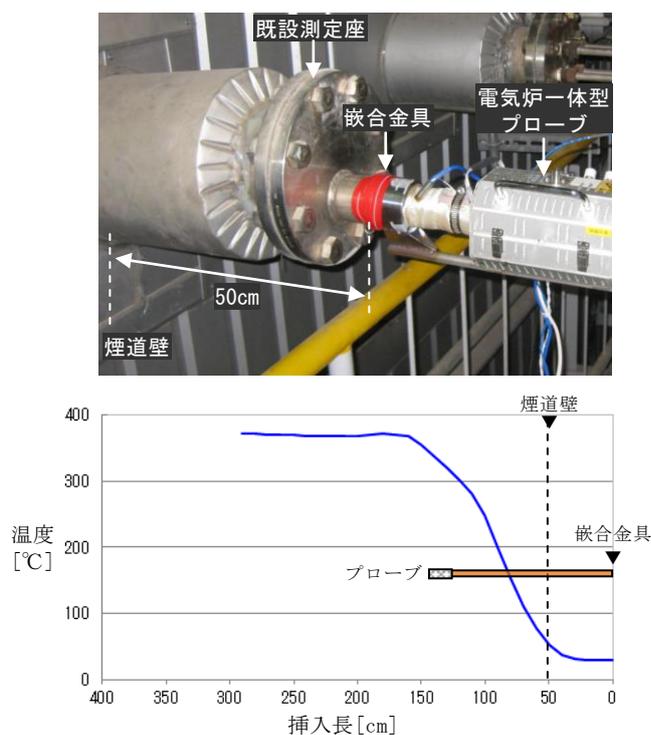


図 21 既設測定座の状況と煙道内のガス温度勾配

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。

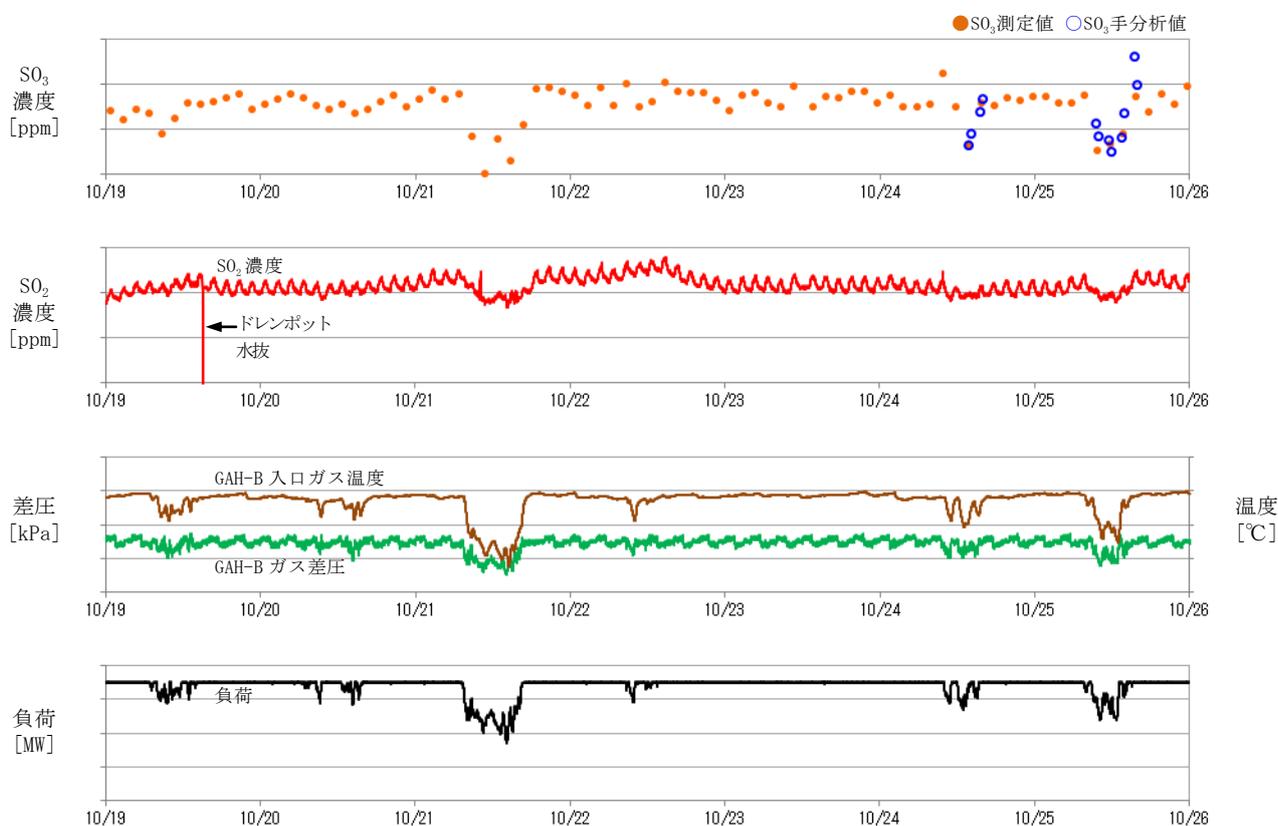
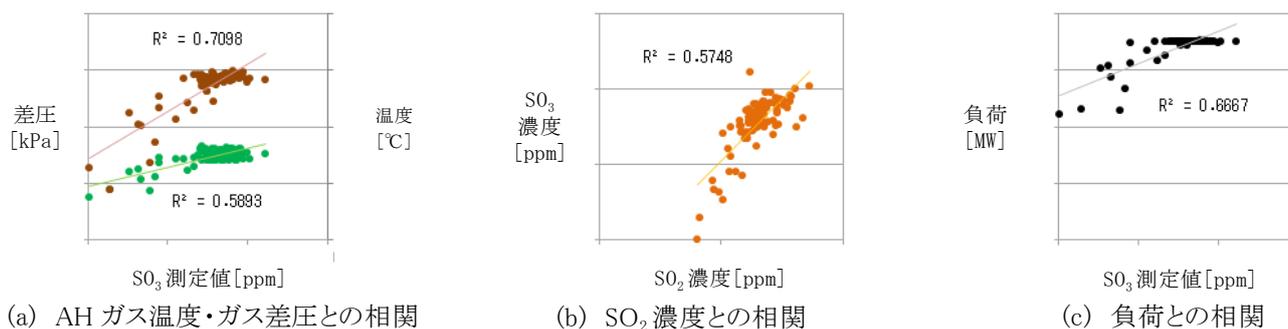


図 22 長期測定データの一例(H30年10月19日～10月25日)

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)

レーザー吸収分光方式による硫化水素測定装置の開発

(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 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 土田 雅彦

キーワード： 硫化水素
硫化腐食
レーザー吸収分光方式
硫化水素測定装置
高煤塵

Key Words : Hydrogen sulfide
Sulfide corrosion
Laser absorption spectroscopy
Hydrogen sulfide analyzer
High-density dust

Development of a Hydrogen Sulfide Analyzer Based on Laser Absorption Spectroscopy

Shikoku Research Institute, Inc., Energy Engineering Department
Takashige Kaine, Koji Ichikawa and Masahiko Tsuchida

Abstract

We are developing a hydrogen sulfide analyzer based on laser absorption spectroscopy which measures hydrogen sulfide concentration in an exhaust gas of a coal-fired power plant. The basic performance of it is confirmed.

Combusting pulverized coal under a reducing atmosphere is very important to decrease NOx density, but that produces hydrogen sulfide from sulfur content of the coal. Hydrogen sulfide is a highly corrosive gas and it frets water wall tubes. Progress of corrosion makes the tubes leak and has possibility to stop operation of the power plant. We need to measure hydrogen sulfide concentration in a long term to reduce hydrogen sulfide in an exhaust gas. However, it is very difficult to measure the concentration continuously because of a high temperature and high-density dust in the boiler.

In this paper, the system configuration of the hydrogen sulfide analyzer and the results of the field tests conducted to confirm the basic performance of it will be described. Some consideration for performance improvement will also be presented.

1. はじめに

微粉炭焚きボイラの発電所では、環境対策や運転コスト削減等のため、生成される NO_x (窒素酸化物) の低減を図っており、低 NO_x バーナの採用や2段燃焼等が実施されている。

排ガス中の NO_x は、燃料中の窒素分に由来して発生するフューエル NO_x と、燃焼空気中の窒素により発生するサーマル NO_x があり、微粉炭を低酸素雰囲気 (還元性雰囲気) で燃焼することにより燃焼温度や燃焼速度を下げ、生成される NO_x 濃度を低減している^{1) 2)}。

しかし還元性雰囲気下では、微粉炭中の硫黄分も還元され H_2S (硫化水素) が発生する。 H_2S は極めて高い腐食性があり、水冷壁管等に硫化腐食を生じ、チューブリークによるプラント停止原因の1つとなっている。

H_2S 濃度が増加するにともない、腐食量も増えることが知られており³⁾、炉内での H_2S 濃度の挙動が分かれば、 H_2S 濃度低減対策を検討することができるが、高温・高煤塵下の炉内で H_2S 濃度を測定するには多くの課題がある。 H_2S 生成特性や、石炭性状や混焼割合の違いによる H_2S 濃度の相違もシミュレーションされているが、その結果を実機ボイラに適用するためには、さらなる数値解析技術の高度化を期待しなければならない^{4) 5)}。

そこで、ボイラ側壁に設置された既設排ガス測定座から排ガスを外部にサンプリングし、レーザー吸収分光方式により H_2S 濃度を測定することができる装置 (硫化水素測定装置 以下「試作装置」) を開発した。

本稿では、初めに開発の背景や試作装置の概要を述べ、次に実験室や発電所における試作装置の基本性能評価試験結果を示し、最後に考察と長期連続稼働性能の向上に関する課題について報告する。

2. 開発の背景

発電所では、定検時に炉内足場を設置し、水冷壁管の目視検査や肉厚測定を行い、腐食等による減肉箇所を特定している。その後溶射工事の範囲を定め、次回定検時に同工事を行い、水冷壁管のチューブリークを未然に防止している。この工事は非常に高額で、また工事期間も長期となることより、工事範囲の縮小が望まれている。そのため

には、炉内 H_2S 濃度を低減し、硫化腐食範囲を縮小することが重要となる。

しかし、図1、図2に示すように、炉内は高温で既設排ガス測定座にフィルタが装着されておらず、また排ガス中には未燃微粉炭や石炭灰が多く含まれており、高煤塵環境下となっている。筆者らの知る限りにおいて、炉内の排ガス中に存在する H_2S 濃度を連続測定した事例はなく、炉壁付近の濃度分布や、長期的な H_2S 濃度の推移は未知となっている。

そこで筆者らは、可搬型 NH_3 測定装置等の開発で蓄積したレーザー吸収分光方式による分析計の応用技術や、排ガスサンプリング技術等を活用し、炉内から直接サンプリングした排ガス中の H_2S を連続測定できる試作装置を開発した。

試作装置は、 H_2S 濃度分布測定や、 H_2S 高濃度箇所等の定点連続測定が可能で、将来的には、 H_2S 濃度分布を短時間で測定しながらボイラ燃焼調整等を行い、 H_2S 低減対策に活用することを念頭においている。



図1 ボイラ左側壁既設排ガス測定座



図2 サンプルガス中の煤塵(未燃微粉炭・石炭灰)

3. 試作装置概要

3.1 基本仕様の検討

一般的に測定レンジ幅と検出下限はトレードオフとなるため、基本仕様を検討するにあたり、実ガス中の H₂S 濃度を簡易測定した。その結果を踏まえ、開発目標を、測定レンジ幅：0～1000ppm、検出下限：5ppm(最低濃度の 1/10 程度)と定めた。

また、複数個所からの排ガスサンプリングや運用方法等を総合的に勘案し、基本仕様を下記のように決定した。

表 1 試作装置基本仕様

項目	基本仕様
測定濃度	0～1000ppm
検出下限	5ppm
測定個所	14 個所(ボイラ側壁全測定座)
測定周期	1 秒(サンプル吸引時間除く)
運用方法	定点連続測定・サンプル切替測定
重量	50kg 程度(測定制御部)

3.2 測定方式の検討

排ガス中の H₂S 濃度測定方法には、レーザー吸収分光方式の他に、紫外吸収方式、ダイオードアレイ方式等もあり、それぞれを調査し適用可否について検討した。

前述の基本仕様を満たし、高煤塵下での連続稼働性能が高く、かつ大がかりな前処理装置を必要としないレーザー吸収分光方式を採用した。

同方式により測定する場合、透過型(シングルパス式)、反射型(デュアルパス式)、多重反射型(マルチパス式)の 3 方式があるが、耐熱温度や既設測定座形状、ならびに汚損への耐久性等の観点から、既開発の可搬型 NH₃ 測定装置と同様に、セル分離型シングルパス・レーザー吸収分光方式の H₂S 計を採用して試作装置を設計した⁶⁾。

3.3 サンプリング方式の検討

ボイラ内部の排ガスを既設測定座(直管)よりサンプリングした場合、ドレンと煤塵が混ざってペースト状となり、プローブ内部やドレンポットフィルタに付着する。付着物が乾燥すると内部固着し、ページで解消できない閉塞が発生する。

そこで、最適なサンプリング方法の確立に向け、後述の加熱プローブと煤塵ポット方式を採用し、

閉塞回数の低減を図った。

3.4 試作装置の設計製作

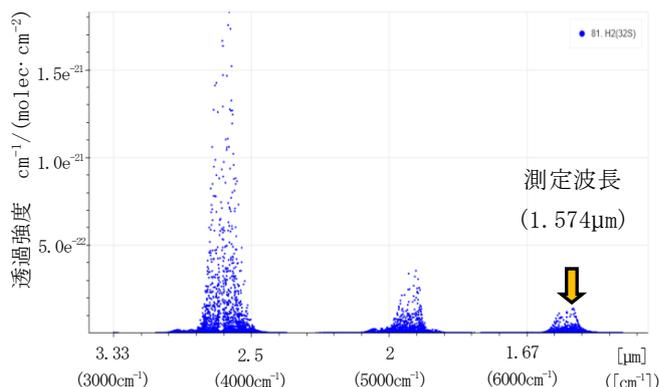
試作装置の構成を図 4 に示す。装置は測定制御部(本体)と、各測定座ごとに設置するサンプル部に分かれており、サンプル部から吸引した排ガスを測定制御部の測定セルまで通気し、H₂S 濃度を測定している。ボイラ左側壁には既設測定座が 7 個所あり、それぞれの測定個所を切替えながら、排ガスサンプリングを実施している。右側壁測定座 7 個所については、サンプル部を製作しており、今後測定を開始する予定である。

(1) 測定制御部

a. 濃度測定部

レーザー式 H₂S 計は、投光部から測定光を照射して受光部でその減衰量を測定し、ランベルト・ベールの法則に基づき光路長上の積算濃度を計算している。また測定波長は、H₂S に吸収され、かつ排ガス中の共存成分に吸収がない 1.574μm が選定されている。

測定セルの筐体には SUS304(セル長：700mm φ43mm)を使用し、窓材には 8μm まで広い帯域に透過率を持つ CaF₂(フッ化カルシウム)を使用した。なお、透過率を監視することで窓材の汚損具合を確認でき、汚損時はセルから容易に取外して清掃することが可能である。



グラフは HITRAN より引用

ランベルト・ベールの法則
 吸光度 = $-\log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L$

ϵ : 吸光係数 I_0 : 入射光強度
 c : 濃度 I : 透過光強度
 L : 光路長(セル長)

図 3 H₂S 吸収スペクトルと測定原理

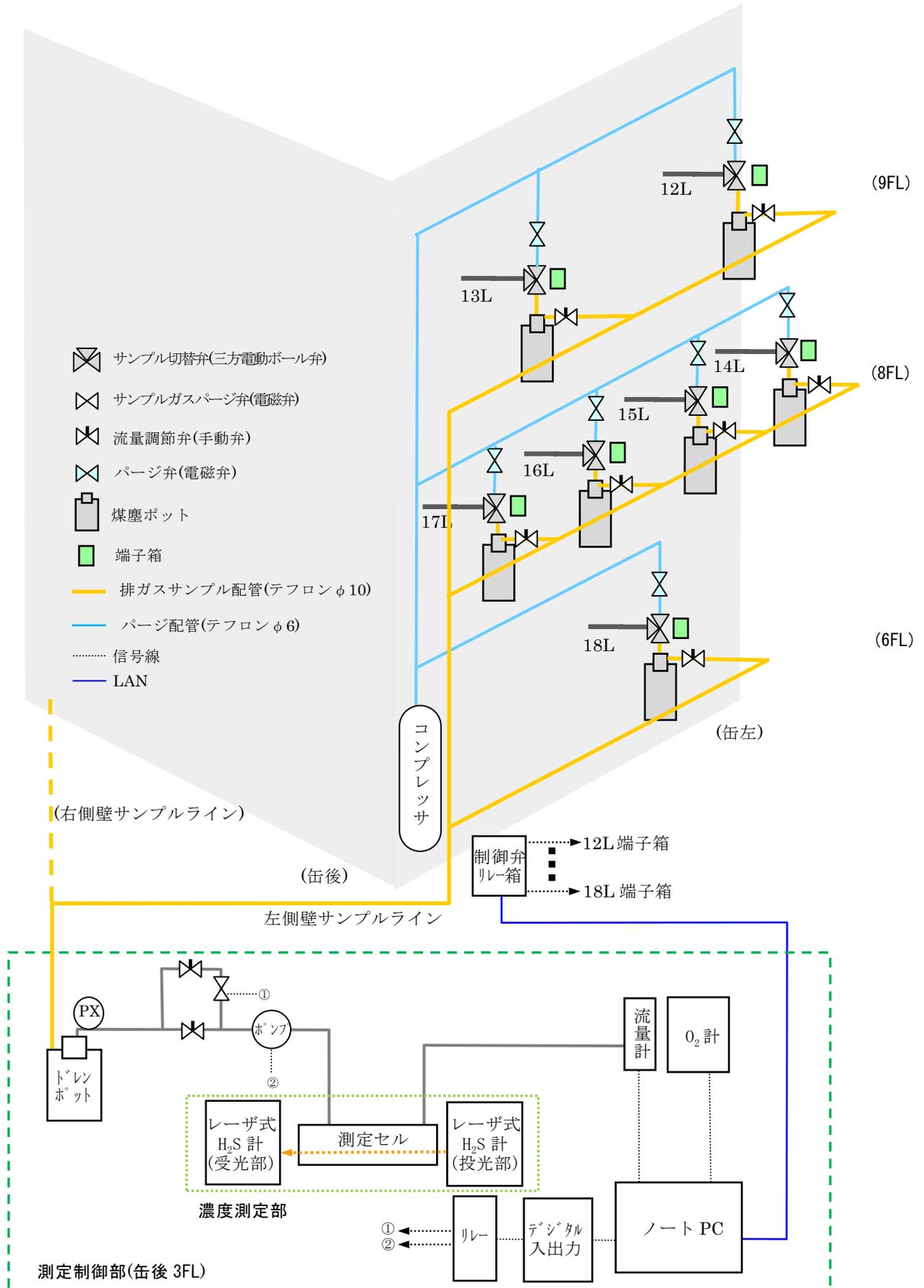


図4 試作装置システム構成



図5 測定制御部



図6 メイン画面



図7 サンプル切替弁・パージ弁設定画面



図8 加熱プローブ

b. 測定制御部

H₂S 計やサンプル切替弁等の制御は、測定制御用ノート PC の専用ソフトから行っている。また、PC と制御弁リレー箱内のリモート IO ユニートを LAN 接続しており、各測定座に設置したサンプル切替弁、パージ弁を制御している。

装置入口のドレンポットに取付けた圧力計により、サンプルラインの閉塞具合を監視しており、所定圧力以下の状態が継続した場合等に、加熱プローブのパージを実施可能である。

c. 測定制御ソフトウェア

H₂S 濃度、透過率、サンプル流量、サンプル圧力、O₂ 濃度等の各種データを収集しており、図 6 に示すように、メイン画面には、トレンドグラフや任意の履歴データが表示可能である。

また、レーザ式 H₂S 計や各弁ならびにポンプ制御も可能で、弁の切替タイミングやパージ条件は任意に設定できる。

(2) サンプル部

加熱プローブと、サンプル切替弁、パージ弁ならびに煤塵ポットを鋼管で製作した架台に取付け、各測定座付近に設置している。

a. 加熱プローブ

プローブは SUS316 製で、既設測定座に内挿できるように外径φ8mm とした。プローブ内部に電熱線を挿入できる構造で、最大流量(5L/min)での排ガスサンプリング時に、プローブ先端ガス温度が 300℃以下となるようプローブ長を 820mm とした。

b. サンプル切替弁・パージ弁

サンプル/パージラインの切替には、高煤塵の排ガス通気時においても、煤塵のかみ込み等による動作不良が少ない小型電動ボール弁を選定した。同弁切替中は 3 方向が繋がりが、パージエアがサンプルラインに流入して測定濃度が低下するため、パージラインには電磁弁を取付け、パージラインへの切替が完了した後に、パージを実施している。

c. 煤塵ポット

フィルタで濾過する前に煤塵を自然落下させ、フィルタの目詰まりを低減するため、煤塵ポット方式を採用した。また、ドレンポットとの兼用が可能となるよう、液体中でも使用できる 10μm メッシュ、全長 250mm の円筒型大容量ポリプロピレンフィルタを樹脂ハウジング内に装着している。

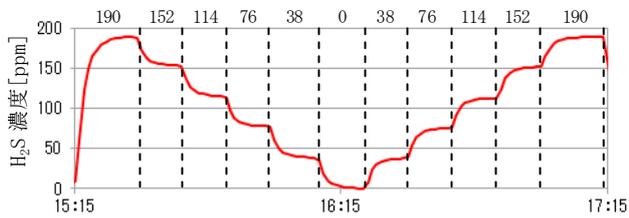
4. 試作装置の基本性能評価試験

4.1 実験室における標準ガス測定試験

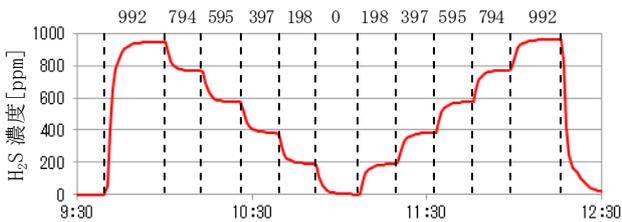
マスフローコントローラを用いて流量調整を行い、 H_2S 標準ガス(濃度: 190ppm/992ppm N_2 ベース)を N_2 ガスで各所定濃度に希釈し、測定セルに通気して濃度測定試験を実施した。

測定トレンドを図 9(a)、(b)に、装置測定値と供給ガス濃度との相関を図 9(c)、(d)に示す。

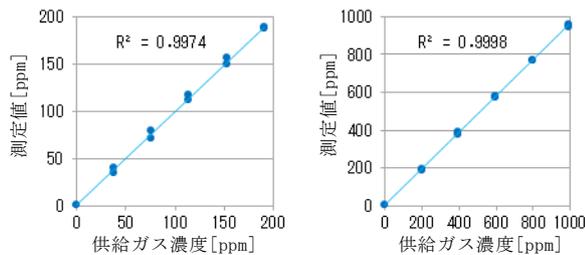
低濃度域および高濃度域いずれの場合においても、装置測定値と供給ガス濃度の決定係数には 0.99 以上の高い相関があり、濃度の再現性も確認できた。



(a) 低濃度域におけるトレンド



(b) 高濃度域におけるトレンド



(c) 低濃度域相関

(d) 高濃度域相関

図9 標準ガス測定試験結果

4.2 発電所における基本性能評価試験

四国電力(株)橘湾発電所のボイラに試作装置を設置し、基本性能評価試験を実施した。

(1) 試験状況

図 10 に示すように、缶左 6FL に測定制御部を設置し、測定座 18L からサンプリングを行い、定点において基本性能評価試験(流量特性試験、定点連続測定、手分析比較試験)を行った。

次に将来的な全測定座からの測定に向け、左右

側壁の測定座から同距離にある缶後 3FL 中心部に測定制御部を移動し、左側壁全測定座(7 箇所)からの切替測定試験を実施した。

図 11 に測定制御部の設置状況を、図 12 にサンプル部の設置状況を示す。各測定座には前述の加熱プローブを挿入し、テフロン管を經由して測定制御部まで排ガスをサンプリングしており、最も遠いサンプル測定座(12L)からの距離は 50m 程度となっている。

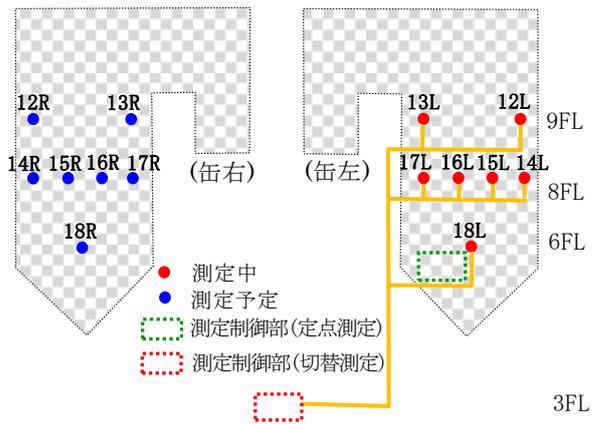


図 10 試作装置測定箇所

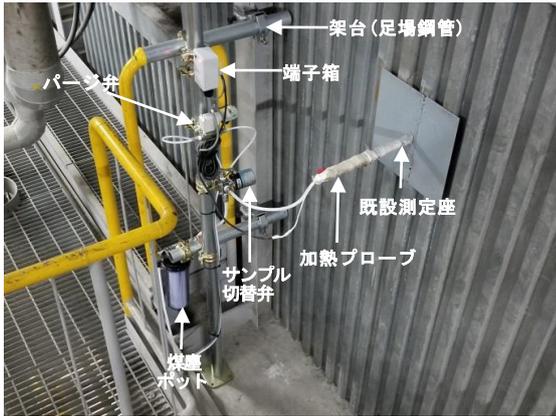


(a) 全体状況(ボイラ缶後 3FL)



(b) 測定制御部

図 11 測定制御部設置状況



(a) 測定座 12L 設置状況(各測定座同様)



(b) サンプル部拡大



(c) 制御弁リレー箱

図 12 サンプル部設置状況

(2) 測定性能試験

a. 定点測定における基本性能評価試験

① 流量特性試験

基本流量(5L/min)と各流量(4L/min、3L/min、2L/min、1L/min)を繰り返しながら測定を行い、基本流量時と各流量時との測定値の変動幅を算出した結果を図 13 に示す。

サンプル流量を 5L/min で測定した場合の H₂S 濃度は、流量 4L/min、3L/min の場合は同等だが、2L/min にすると 5ppm 程度低下し、1L/min の場

合 20ppm 程度低下した。

濃度変動幅が測定値の 10%以内であれば、傾向監視には実用上問題ないと考えており、最低流量を 2L/min と定め、妥当性を検証している。

② 定点連続測定試験

実濃度の記載は控えるが、図 14 に測定座(18L)の 1 日トレンドを示す。パージ実施のタイミング(×印)で、プローブ内がパージされて閉塞が復旧し、流量 2L/min 以上を保持しながら安定して測定できている。図 15 の 5 日トレンドにおいても、ほぼ流量が変わらずサンプリングでき、H₂S 濃度の推移は比較的安定している。時間の経過ととも

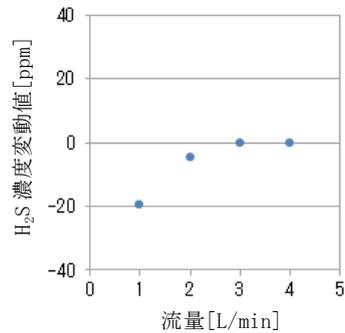


図 13 流量変動時の濃度変動

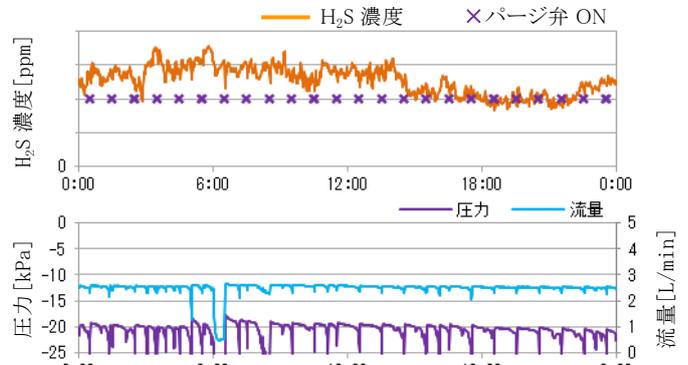


図 14 定点測定試験 1 日トレンド(測定座 18L 12/13)

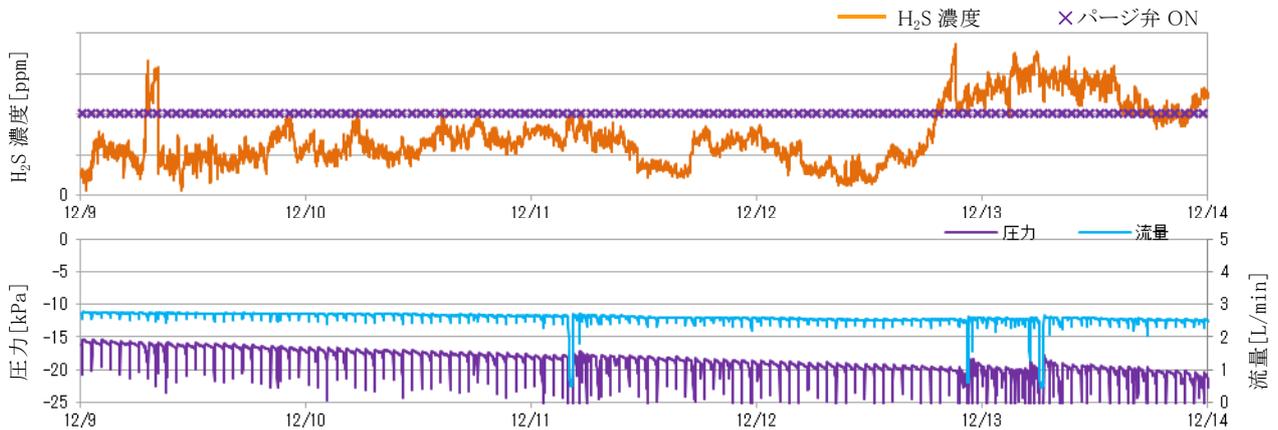
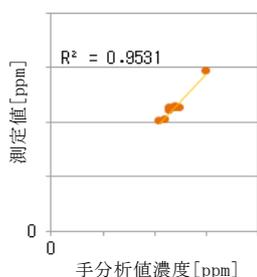
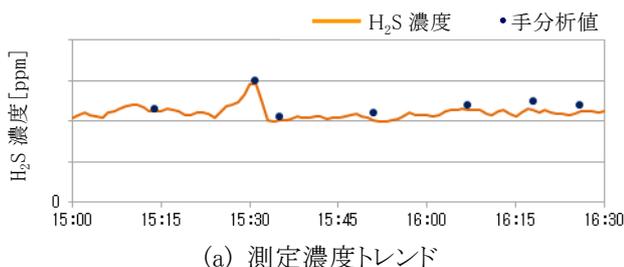


図 15 定点測定試験 5 日トレンド(測定座 18L 12/9~12/13)

に煤塵が堆積してサンプル圧力が低下しており、連続 1 週間程度の排ガスサンプリングで煤塵ポットが満たされるため、定期的な清掃や、煤塵流入量の低減対策が必要と考えている。

③ 手分析比較試験

測定座 18L の H₂S 濃度連続測定中に、装置出口の排ガスを検知管で吸引して手分析を行い、測定



(b) 手分析測定(検知管) (c) 手分析値-測定値相関
図 16 手分析比較試験

値と比較した。測定値と手分析値に高い相関(決定係数 0.9531)を確認することができた。

b. 切替測定における基本性能評価試験

左側壁全測定座を 3 時間毎に順次切替しながら、連続測定した結果を図 17 に示す。

配管での圧損を考慮し、サンプル圧力-25kPa 以下が 30s 継続時に自動パージを実施している。圧力低下時にはパージされて閉塞が解消しており、概ね安定して排ガスがサンプリングできた。

測定座毎の H₂S 濃度の相違も確認できており、H₂S 濃度が最も高いのは測定座 18L である。

図 18(a) に測定座 12L、13L、18L の H₂S 濃度 1 日平均値の推移を示す。本稿では割愛するが、14~17L も同様に測定しており、各測定座の濃度 1 日平均値のうち、H₂S 濃度がほぼ 0ppm で推移している測定座は、12L、13L、14L であった。

測定座は 3 時間毎に切替しており、同じ測定座においても測定日により測定時刻が変わっている。運転状況等により日別の平均濃度変動が大きいため、今後は測定座切替周期の短縮や負荷変動等を考慮しながらデータを蓄積し、測定座切替方法について検討する予定である。

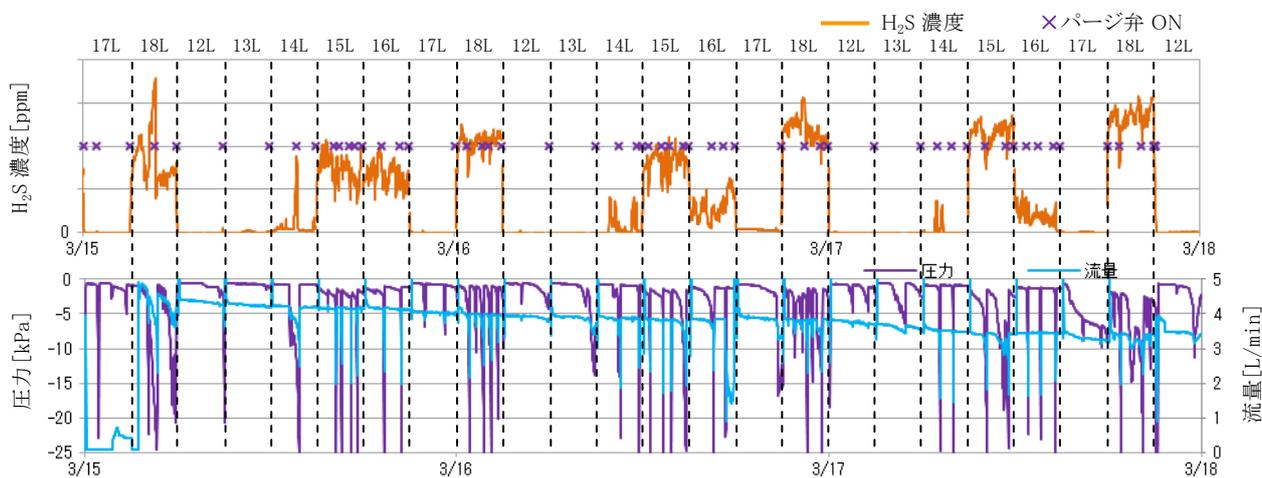


図 17 切替測定試験トレンド(左側壁全測定座 3/15~3/17)

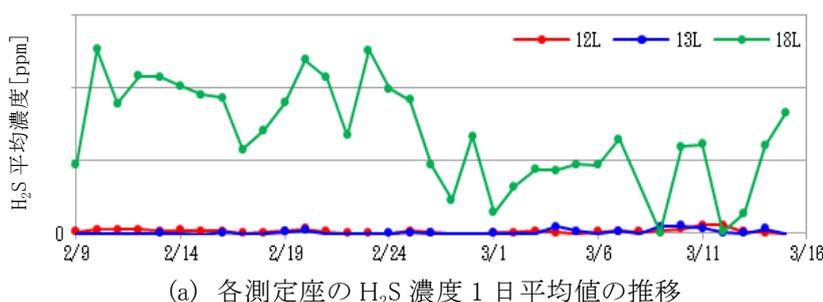


図 18 切替測定試験時の平均濃度

c. 連続稼働性能

①加熱プローブの効果の検証

未燃分が多くパーズで閉塞が解消されにくい18L測定座において、加熱プローブでサンプリングした場合の閉塞状況を表2に示す。

積算で8か月程測定したが、プローブ内の加熱により閉塞物が乾燥状態となり、粘性が低減したことで全ての閉塞がパーズで解消でき、加熱プローブに一定の効果があることを確認した。

表2 加熱プローブ閉塞状況

期間	稼働日数	測定試験内容	閉塞
6/1~7/2	31日	加熱プローブ動作試験	なし
7/2~2/9	171日※	定点測定試験	なし
2/9~	37日	切替測定試験(3/18現在)	なし
合計	239日	—	

※測定停止日除く

②その他閉塞状況の検証

長期測定を実施中に、加熱プローブより後段のサンプル切替弁や煤塵ポット入口に煤塵が付着し、流量が低下する事象が発生した。

非加熱個所でドレンが発生し、煤塵と混ざったペースト状の閉塞物が付着しており、その対策方法について後述のように検討している。

5. 考察と今後の課題

5.1 考察

加熱プローブにより比較的安定した流量でサンプリングできており、煤塵の固着防止に一定の効果があることが検証できた。

定点連続測定試験において、流量が所定流量以上の場合には安定して測定でき、手分析値との高い相関を確認した。

また切替測定試験では、測定座の違いによりH₂S濃度変動域が異なっており、ボイラ下部はH₂S濃度が高い傾向にあることを確認でき、還元性雰囲気が強いと推測している。

両試験結果等より、試作装置は基本的な測定性能を有していると評価している。

5.2 今後の課題

高煤塵の排ガスを安定してサンプリングするためには、閉塞の発生回数を低減する必要があり、プローブに流入する煤塵量の削減と、流入した煤塵を固着前にサンプルガス中より除去することが極めて重要である。

そこで、加熱プローブに装着可能な、高温環境下で使用できる小型フィルタ等を検討しており、固着個所の加温や煤塵ポットの改良等により、所定流量で安定してサンプリングできるよう装置改良を実施する予定である。

また、プラントデータとH₂S濃度の比較照合を行い、運転状況とH₂S濃度の関連性についても検討する予定である。

6. まとめ

レーザー吸収分光方式による硫化水素測定装置を製作し、発電所での実ガス測定において、その基本測定性能を確認した。今後は、ボイラ全測定座からの測定を行いデータを蓄積するとともに、将来的に、本装置をH₂S低減対策に活用できるよう、実用性能を高めていきたい。

【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もので、発電所をはじめご協力いただいた関係各位に深く感謝する。

またブレインズ(株)小野実氏、ミクロ電子(株)門脇渉氏、テクノ・サクセス(株)福田和秀氏には、装置開発において多大なご協力や助言をいただき、心から感謝の意を表したい。

【参考文献】

- 1) 茂田：「火力発電ボイラにおける高温硫化腐食」, IIC REVIEW, Vol144, pp. 29-33(2010)
- 2) 加藤：「最近のボイラにおける低NO_x技術について」, 紙パルプ技術協会誌, Vol145-5, pp. 36-43(1991)
- 3) 山本：「微粉炭燃焼シミュレーションの現在と今後」, 日本燃焼学会誌, Vol158-186, pp. 16-22(2016)
- 4) 渡邊, 丹野, 白井：「微粉炭燃焼場の数値シミュレーション」, 電力中央研究所報告, M09004, (2010)
- 5) 丹野, 渡邊, 辻, 梅津, 白井：「微粉炭燃焼時における硫化水素生成特性の評価」, 電力中央研究所報告, M11020, (2012)
- 6) 市川, 海稲：「レーザー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・四国総合研究所研究期報, Vol1107, pp. 19-28(2017)

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110号 (無断転載を禁ず)

編集兼発行人 中 川 勇
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
T E L (087) 843-8111
E-mail jigyo_kanri@ssken.co.jp