

## 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  $\text{NO}_x$  (窒素酸化物) の低減を図っており、低  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  は、燃料中の窒素分に由来して発生するフューエル  $\text{NO}_x$  と、燃焼空気中の窒素により発生するサーマル  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  濃度を低減している<sup>1) 2)</sup>。

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  $\text{H}_2\text{S}$  (硫化水素) が発生する。 $\text{H}_2\text{S}$  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。

$\text{H}_2\text{S}$  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<sup>3)</sup>、炉内での  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の挙動が分かれば、 $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を測定するには多くの課題がある。 $\text{H}_2\text{S}$  生成特性や、石炭性状や混焼割合の違いによる  $\text{H}_2\text{S}$  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<sup>4) 5)</sup>。

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、レーザ吸収分光方式により  $\text{H}_2\text{S}$  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、腐食等による減肉個所を特定している。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  $\text{H}_2\text{S}$  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り、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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の推移は未知となっている。

そこで筆者らは、可搬型  $\text{NH}_3$  測定装置等の開発で蓄積したレーザ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  $\text{H}_2\text{S}$  を連続測定できる試作装置を開発した。

試作装置は、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度分布測定や、 $\text{H}_2\text{S}$  高濃度個所等の定点連続測定が可能で、将来的には、 $\text{H}_2\text{S}$  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、 $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度測定方法には、レーザ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  $\text{NH}_3$  測定装置と同様に、セル分離型シングルパス・レーザ吸収分光方式の  $\text{H}_2\text{S}$  計を採用して試作装置を設計した<sup>6)</sup>。

#### 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

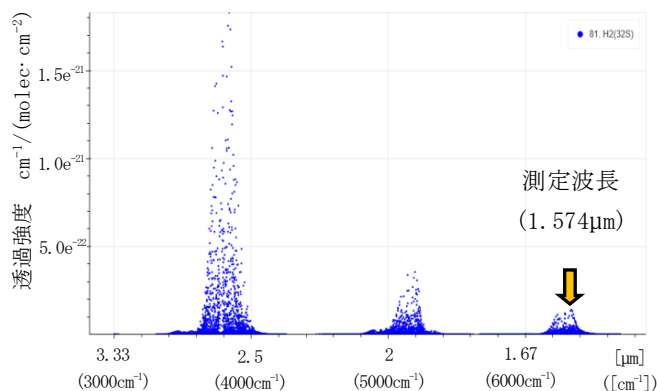
試作装置の構成を図 4 に示す。装置は測定制御部(本体)と、各測定座ごとに設置するサンプル部に分かれており、サンプル部から吸引した排ガスを測定制御部の測定セルまで通気し、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度を測定している。ボイラ左側壁には既設測定座が 7 個所あり、それぞれの測定個所を切替えながら、排ガスサンプリングを実施している。右側壁測定座 7 個所については、サンプル部を製作しており、今後測定を開始する予定である。

##### (1) 測定制御部

##### a. 濃度測定部

レーザ式  $\text{H}_2\text{S}$  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、 $\text{H}_2\text{S}$  に吸収され、かつ排ガス中の共存成分に吸収がない  $1.574\mu\text{m}$  が選定されている。

測定セルの筐体には SUS304(セル長：700mm  $\phi$  43mm)を使用し、窓材には  $8\mu\text{m}$  まで広い帯域に透過率を持つ  $\text{CaF}_2$ (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

$$\text{吸光度} = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

$\varepsilon$  : 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  $\text{H}_2\text{S}$  吸収スペクトルと測定原理



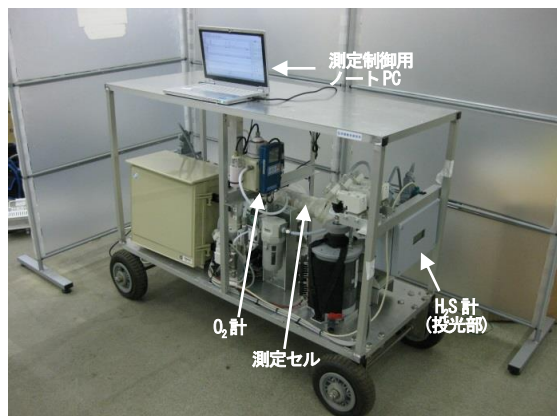


図5 測定制御部

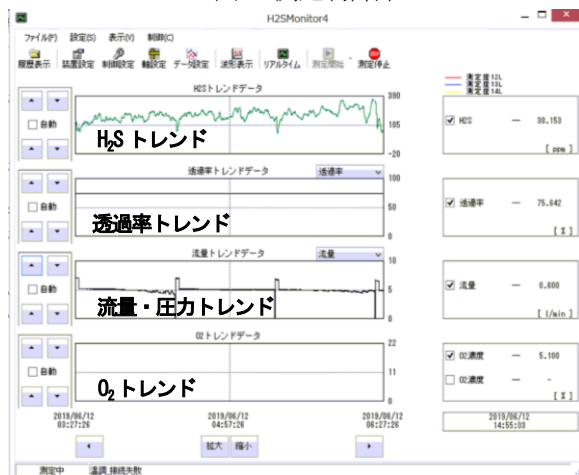


図6 メイン画面



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

H<sub>2</sub>S 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 ユニットを 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

H<sub>2</sub>S 濃度、透過率、サンプル流量、サンプル圧力、O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S 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、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。

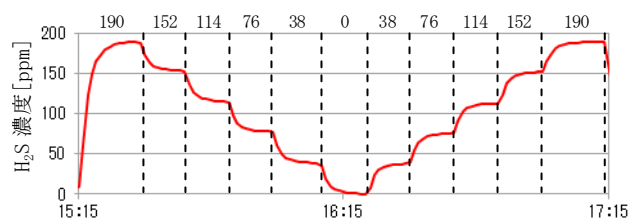
## 4. 試作装置の基本性能評価試験

### 4.1 実験室における標準ガス測定試験

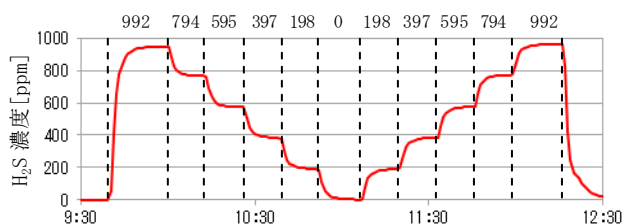
マスフローコントローラを用いて流量調整を行い、 $\text{H}_2\text{S}$  標準ガス(濃度：190ppm/992ppm  $\text{N}_2$  ベース)を $\text{N}_2$  ガスで各所定濃度に希釈し、測定セルに通気して濃度測定試験を実施した。

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。

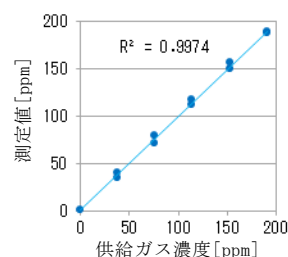
低濃度域および高濃度域いずれの場合においても、装置測定値と供給ガス濃度の決定係数には 0.99 以上の高い相関があり、濃度の再現性も確認できた。



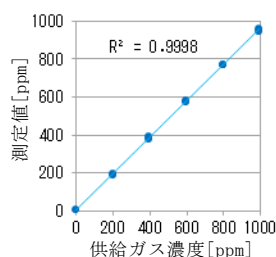
(a) 低濃度域におけるトレンド



(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。

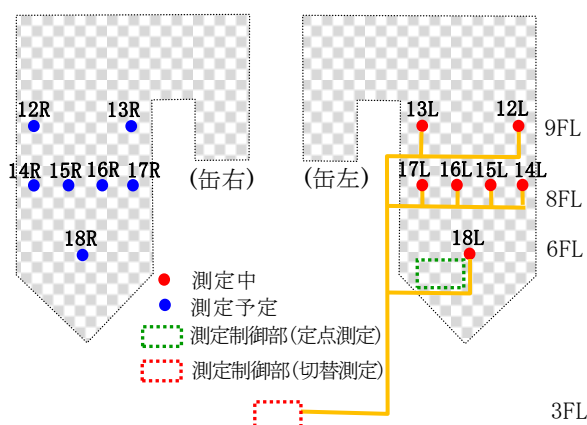


図 10 試作装置測定箇所

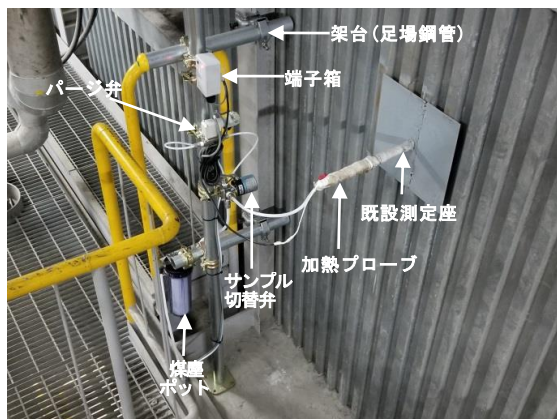


(a) 全体状況(ボイラ缶後 3FL)



(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  $\text{H}_2\text{S}$  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、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度の推移は比較的安定している。時間の経過ととも

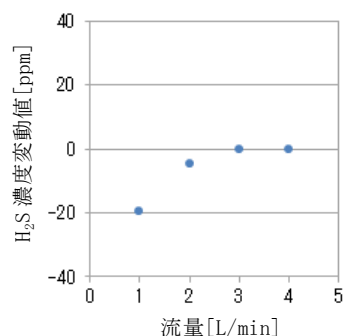


図 13 流量変動時の濃度変動

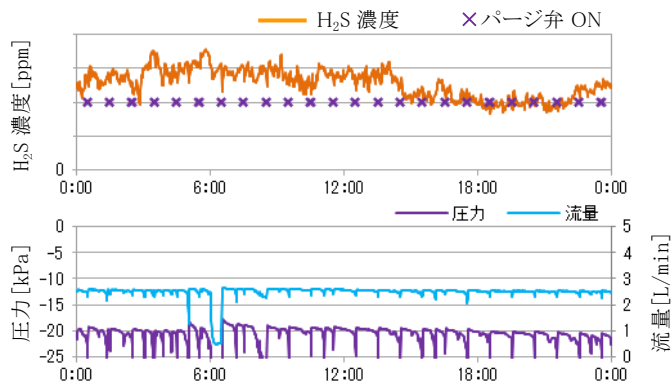


図 14 定点測定試験1日トレンド(測定座 18L 12/13)

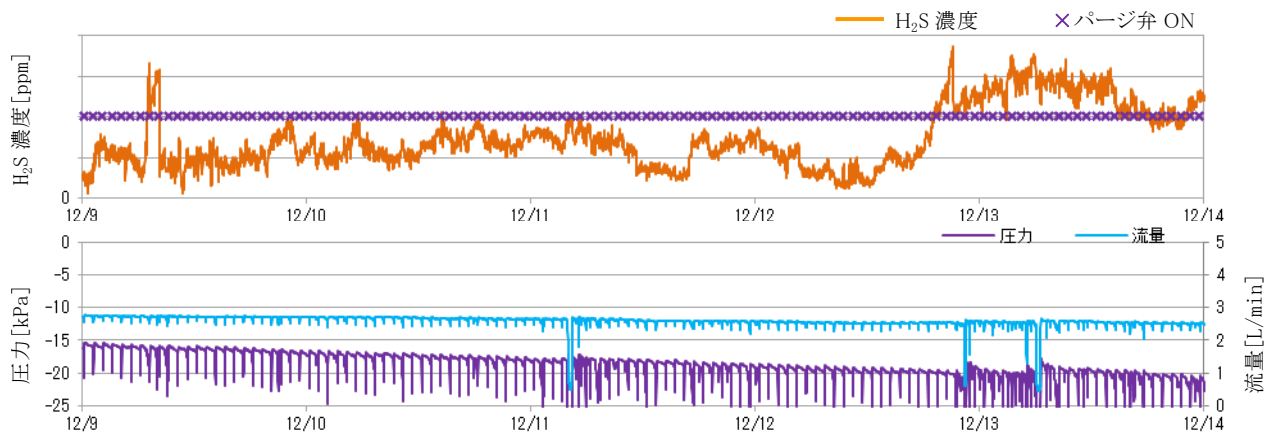
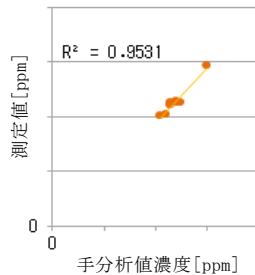
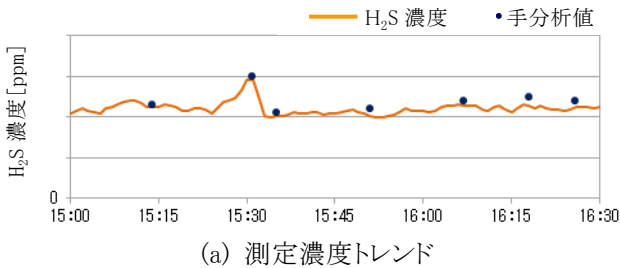


図 15 定点測定試験 5 日トレンド(測定座 18L 12/9～12/13)

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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の相違も確認できており、 $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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、 $\text{H}_2\text{S}$  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。

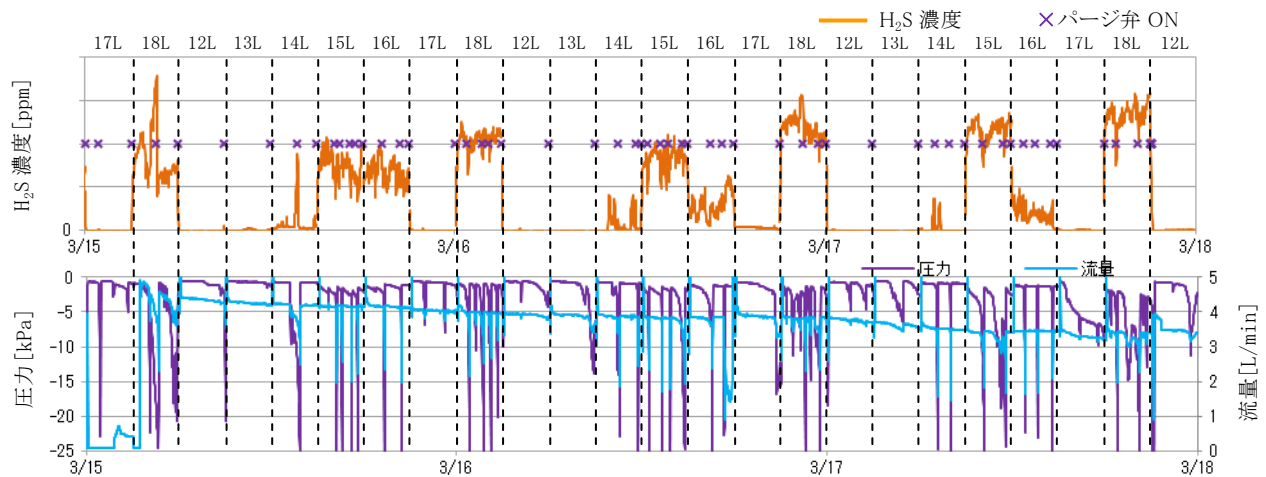


図 17 切替測定試験トレンド(左側壁全測定座 3/15～3/17)

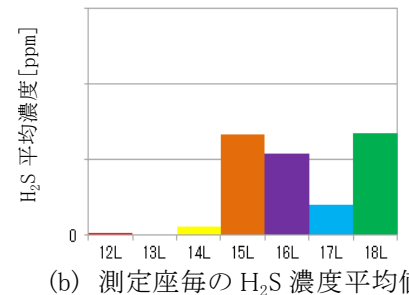
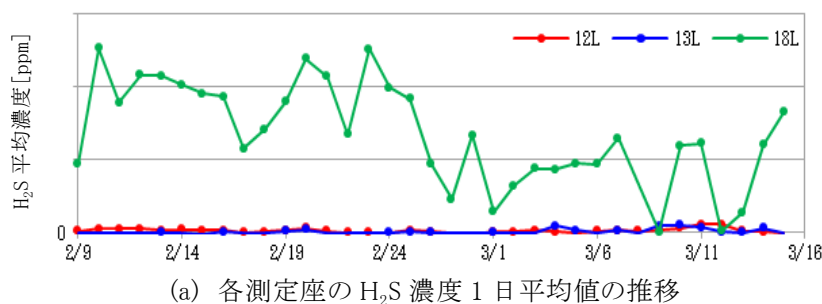


図 18 切替測定試験時の平均濃度

### c. 連続稼働性能

#### ①加熱プローブの効果の検証

未燃分が多くパージ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ジで解消でき、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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度変動域が異なっており、ボイラ下部は  $\text{H}_2\text{S}$  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る、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、高温環境下で利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  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の比較照合を行い、運転状況と  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{NO}_x$  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：「レーザ吸収分光方式による可搬型  $\text{NH}_3$  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)