· 究 期

No. 113

令和2年12月

四 国 電 力 株 式 会 社 四国電力送配電株式会社 株式会社四国総合研究所

研究期報113号 目次

地中水素ガス拡散挙動 CFD シミュレーションの妥当性確認1

Validation of CFD Simulation Results for Hydrogen Gas Diffusion Behavior in the Ground

屋外配電箱内蔵ディジタル配電線保護リレーの劣化評価に関する研究......7

Research on Deterioration Evaluation of Electrical Digital Distribution Line Protection Relay

脱硝触媒の余寿命予測に関する研究

(第2報:触媒性能評価による触媒層毎の劣化特性の把握)11

Research on predicting the remaining life of the catalyst packed in the denitration device

(2nd report; Understanding deterioration characteristics of each layer by catalyst performance evaluation)

地中水素ガス拡散挙動 CFD シミュレーションの妥当性確認

目 的

近年中の実用化が想定される水素導管供給システムの安全性評価に係る調査 の一環として、埋設導管の損傷に伴う水素ガス漏えいを模擬した実大規模の実 験等により、地中および地表における水素拡散挙動を調査した。本稿では、実験 データとの比較による CFD シミュレーションの妥当性確認結果について報告す る。

主な成果

1. 水素ガス拡散挙動の再現結果

気密ブース内にアスファルト舗装を施した土壌模擬槽を製作し、深さ1.2mの 埋設水素導管からの水素ガス漏えいを想定した実験との比較により、CFDによっ て、特殊な物理モデルを使用することなく、地中でほぼ当方的に広がる水素拡散 挙動を定性的に再現できることを確認した(図1)。

2. 再現結果の妥当性確認

水素放出 12 時間後の地中埋設センサ点における実験と CFD の水素濃度を比較 したところ、データ乖離は最大 20%程度であることを確認した(図 2)。

データ乖離の要因分析のため、地中パラメータのひとつである土壌空隙率を 再調査したところ、特定領域の空隙率に偏りはみられない一方で、近接領域で 10%程度のバラツキが含まれる場合があることが分かった。CFD においては均質 な地質を想定しており、実験装置における地質パラメータのバラツキがデータ 乖離の主要因と推定した。

3. 地質パラメータ感度解析

データ乖離要因と推定された地質パラメータの影響について、感度解析を試みた。その結果、地質パラメータによる影響は水素濃度20%程度の乖離に相当することを確認した(図3)。

地質パラメータなどの入力条件が適切であれば、CFD による水素拡散挙動の再 現性は高いと考えられた。



図1 水素放出1時間後、2時間後、6時間後、24時間後の地中水素濃度分布比較



研究担当者	杉本健二	
	(株式会社四国総合研究所 エネルギー技術部)	
	杉本幸代,市川祐嗣,荻田将一,朝日一平	
	(株式会社四国総合研究所 電子アグリ技術部)	
キーワード	水素,導管,ガス漏えい,拡散,土壌,数値流体力学,妥当性	
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部	
	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]

屋外配電箱内蔵ディジタル配電線保護リレーの 劣化評価に関する研究

目 的

本研究では、配電用変電所に導入している屋外配電箱内蔵のディジタル配電 線保護リレー(以下、ディジタルリレーという)の加速劣化試験を行い、劣化状 況を評価することで、ディジタルリレーの更新計画策定の知見を得ることを目 的とする。

主な成果

1. 加速劣化試験結果および劣化評価

電子機器製品であるディジタルリレーの寿命は、一般的に周囲の温度・湿度の 環境に大きく影響を受け、アレニウスの 10℃2 倍則に従うと考えられている。 そのため、経年 15 年のディジタルリレー撤去品を用い、変電所に設置された屋 外配電箱内の環境調査(図1)に基づき決定した温度・湿度をベースとして、実 運用と同じく制御電源を入れた状態で恒温恒湿槽にて加速劣化させ(図2)、ア レニウスの 10℃2 倍則から経年を算出した。

加速劣化試験の結果、経年40年相当(変電所での運用15年+加速劣化25年) に達した13台のディジタルリレーについて、外観検査およびリレー性能試験に おいて異常は見られなかった。

また、ディジタルリレーの部品レベルでは、アルミ電解コンデンサが経年によ る劣化進行が最も早く最弱点部と考えられることから、加速劣化試験により経 年 40 年相当に到達したディジタルリレーからアルミ電解コンデンサを取出し、 全 15 種類のコンデンサについて単品調査(静電容量、tan δ 等)を実施した。

その結果、アルミ電解コンデンサは、若干の劣化はしているものの静電容量 (図 3) および tan δ (図 4) は全て管理値内であった。

2. まとめ

外観検査、リレー性能試験およびアルミ電解コンデンサ単品調査の結果から、 屋外配電箱内蔵のディジタルリレーは40年の使用に耐えうるものと考えられる。



図1 配電箱内温度・湿度センサ取付状況



図2 加速劣化試験状況



図3 アルミ電解コンデンサ静電容量測定結果 図4 アルミ電解コンデンサ tan δ 測定結果

研究担当者	西川将司,武田憩空
	(株式会社四国総合研究所 電力技術部)
	小松宏彰
	(四国電力送配電株式会社 送変電部)
キーワード	ディジタルリレー,配電線保護,屋外配電箱,配電用変電所,
	アレニウスの式,10℃2 倍則,加速劣化
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部
	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]

脱硝触媒の余寿命予測に関する研究

(第2報:触媒性能評価による触媒層毎の劣化特性の把握)

目 的

石炭火力発電所に設置される脱硝装置は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を アンモニアと反応させて無害な窒素と水に分解しており、装填される脱硝触媒 の余寿命を予測して性能を適切に維持管理する必要がある。

本研究では、これまでに開発した脱硝触媒性能評価装置を用いて、実機ガス環境における実機使用触媒の脱硝性能評価試験を行い、触媒反応の反応速度定数

(以下、k値)を算出して触媒の性能劣化度合いを評価し、各触媒層における脱 硝性能劣化状況を把握して全触媒層の性能予測手法を検討した。

主な成果

1. 実機ガス環境における各触媒層の脱硝性能試験結果

脱硝反応に使用するアンモニアが注入される 1 層目の触媒層では、アンモニ ア濃度と NOx 濃度とのモル比が高いガス環境となり、下流層側の触媒層では、 前段の触媒層での脱硝反応によりアンモニアが消費され、一般的にモル比が低 いガス環境となる。脱硝性能試験の結果、モル比が高い 1 層目の触媒層で高い 脱硝率を維持するためには、触媒取替などにより k 値を高く維持する必要があ るが、モル比が低い下流層側の触媒層では、経年劣化により k 値が低下した触 媒でも所定の脱硝性能を維持できることが分かった。

2. 経年的な触媒性能劣化状況の評価結果

実機使用触媒を用いた実験室での脱硝性能試験により、経年的な触媒性能劣 化状況を把握した。試験データから全触媒層分の k 値の推移を計算した結果、 脱硝装置における残留アンモニア濃度の実測値から算出した k 値の推移と相関 が見られた。従って、実験室での脱硝性能評価試験により、実機における経年的 な触媒性能劣化挙動と余寿命を予測できる可能性が示唆され、脱硝触媒の適切 な性能管理に活用できる見通しが得られた。



k値

図1 各モル比におけるk値と脱硝率の関係



図2 性能試験から算出した全触媒層分の k 値の 計算値と実測値との推移

研究担当者	川田 祥二,山地 豪
	(株式会社四国総合研究所 化学バイオ技術部)
キーワード	脱硝装置,脱硝触媒,余寿命予測,性能評価
問い合わせ先	株式会社四国総合研究所 経営企画部
	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]

地中水素ガス拡散挙動 CFD シミュレーションの妥当性確認

㈱四国総合研究所 エネルギー技術部杉本健二㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部杉本幸代㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部市川祐嗣㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部荻田将一㈱四国総合研究所 電子アグリ技術部朝日一平

キーワード:	水素	Key Words :	Hydrogen
	導管		Pipeline
	ガス漏えい		Leakage
	拡散		Diffusion
	土壤		Soil
	数值流体力学		CFD
	妥当性		Validation

Validation of CFD Simulation Results for Hydrogen Gas Diffusion Behavior in the Ground

Shikoku Research Institute, Inc., Energy Engineering Department Kenji Sugimoto Shikoku Research Institute, Inc., Electronics and Agri-Technology Department Sachiyo Sugimoto, Yuji Ichikawa, Masakazu Ogita, Ippei Asahi

Abstract

Hydrogen energy is expected to be put to practical use, and it is very important to understand hydrogen gas diffusion behavior and ensure safety when hydrogen gas pipelines are damaged. Therefore, assuming hydrogen gas leakage due to damage to a buried pipeline, hydrogen gas diffusion behavior in the ground and in the atmosphere near the ground surface was investigated by full-scale experiments and CFD simulations. In this paper, validation results of the CFD simulations by comparison with the experiments were shown. Reasonable CFD simulation results were obtained without using any special physical model by setting proper geological parameters such as soil porosity, gas permeability, and effective gas diffusion coefficient in porous media at constant leakage hydrogen gas flow rates. The influence of the geological parameters on the hydrogen gas diffusion behavior was investigated by sensitivity analysis. It was confirmed that fluctuations of the geological parameters had an effect of up to about 20%.

1. はじめに

近年中の実用化が想定される水素導管供給シ ステムの安全性評価に係る調査の一環として、埋 設導管の損傷に伴う水素ガス漏えいを模擬した 実大規模の実験等により、地中および地表におけ る水素拡散挙動を調査した。本稿では、実験デー タとの比較による CFD シミュレーションの妥当 性確認結果について報告する。

漏えい水素ガス流量一定条件の下、土壌空隙率 など地質パラメータを適切に設定することで、特 殊な物理モデルを使用せずに妥当な再現結果が 得られた。感度解析により地質パラメータが水素 拡散挙動に与える影響について検討し、地質パラ メータの変動により最大20%程度の影響があるこ とを確認した。

2. 解析方法

2.1 基礎方程式

本調査における CFD シミュレーションの基礎 方程式(質量保存則、運動量保存則、化学種 i の 輸送方程式)を式(1)~(3)に示した。対象と なる系の化学種は水素と窒素の2種で、流動様式 は層流とし、地中では多孔質媒体中の物質拡散と して扱った。

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = Q \tag{1}$$

$$\rho\left(\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{v} = -\vec{\nabla}p + \vec{\nabla}(\mu\vec{\nabla}\cdot\vec{v}) - \frac{\mu}{\kappa}\vec{v} + \rho\vec{g}$$
(2)

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho D \nabla Y_i) + Q \tag{3}$$

ここで、 ρ [kg/m³] はガス密度、 \vec{v} [m/s] は速度 ベクトル、p [Pa] は静圧、 μ [Pa·s] はガス粘性 係数、D [m²/s] は有効拡散係数、 Y_i は化学種 iの質量分率、Q [kg/s] は水素ガス放出量、t [s] は時間、 \vec{g} [m/s²] は重力ベクトルを示す。また、 ε は空隙率、K [m²] は透気係数で、多孔質媒体 の特性を示す。本稿では、地中における空隙率 ε 、 透気係数 K、有効拡散係数 D を地質パラメータ と称す。

2.2 解析対象

本調査では、舗装を施した土壌模擬槽の深さ 1.2mの位置に導管を埋設し、小口径破断による 水素漏えいを想定して実験した。土壌模擬槽は、 気密ブース(8.0m×8.0m×3.0m^H)内に製作され、 内径 7.0m、高さ 1.35mの円柱構造を有し、舗装 0.5m(アスファルト層 0.15m+砕石層 0.35m)と 真砂土層 0.85mの構成とした(図 1,図 2)。

土壌模擬槽および気密ブース内を 100%窒素ガ スに置換した状態を初期状態とし、放出口から一 定流量の水素ガスを 24 時間放出し、地中埋設セ ンサ 40 点による水素濃度計測、ならびに、地表 20mm 高の光学的水素濃度分布計測による水素拡 散挙動を調査した¹⁾。

2.3 解析条件

埋設導管を含む土壌模擬槽、気密ブースおよび 排気口を解析範囲に選定し、境界条件として水素 ガス放出口に質量流量 Q(実験値 4.84×10⁻¹² kg/s、3.37L/min)を、気密ブース排気口に大気



図1 気密ブース外観

図2 実験装置イメージ

開放条件(0 Pa)を、壁面上の運動量保存則に Non-Slip 条件および全ての化学種についてゼロ 勾配条件をそれぞれ与えた。地質パラメータは、 表1に示す各層の実測平均値を与えた。本調査に おいて、汎用数値流体解析ソフトウェア ANSYS Fluent 2019 R1 (Ver. 19.3)を使用したが、特殊 な物理モデルは使用しなかった。

表1 地中パラメータ

	ε [%]	<i>K</i> [m ²]	$D [m^2/s]$
アスファルト層	6.90	6.03×10 ⁻¹²	1.21×10 ⁻¹²
砕石層	23.2	25.9×10 ⁻¹²	9.49×10 ⁻¹²
真砂土層	27.4	27.7×10 ⁻¹²	8.30×10 ⁻¹²

3. 解析結果

3.1 地中水素濃度分布

実験で得られた水素濃度分布との比較により、 CFDで地中水素拡散挙動を定性的に再現できるこ とを確認した。地中代表断面の水素濃度分布につ いて、左側に実験、右側に CFD とし、1 時間後、 2 時間後、6 時間後、24 時間後の水素濃度コンタ 一図を並べて図3に示した。全体的に同心円状に 等方的に広がる水素拡散挙動は類似していた。

3.2 水素濃度経時変化

実験と CFD の水素濃度経時変化比較により、両 者は定性的に一致することを確認した。土壌模擬 槽の構成図とともに水素放出口直上の大気中計 測点および地中埋設センサ点における水素濃度 経時変化比較を図4に示した。ここで、センサ④ の大気中水素濃度については、実験、CFDとも0.1 時間ごとの時間平均にてグラフ化した。

4. 解析結果の妥当性確認

4.1 地中水素濃度比較

水素放出 12 時間後の地中埋設センサ点水素濃 度に関する実験と CFD の比較図を図 5 に示した。 ここで、横軸を実験値、縦軸を CFD による計算値 としてプロットし、CFD/実験=1.0を一点鎖線で、 CFD/実験=0.8、1.2 を 2 本の点線で示した。ほ とんどのデータは点線で挟まれる相対比±20%の 範囲内にあり、定量的なデータ乖離は概ね 20%程 度であることを確認した。

4.2 真砂土層空隙率再調査

実験と CFD で一部データ乖離がみられたため、 実験完了後に真砂土層空隙率を再調査した。実験 前後の真砂土層空隙率調査結果を図 6 に示した。



図3 水素放出1時間後、2時間後、6時間後、24時間後の地中水素濃度分布比較



図4 水素放出口直上の大気中および地中埋設センサ点における水素濃度経時変化比較



図5 水素放出12時間後の水素濃度比較



図6 真砂土層空隙率調査結果

ここで、実験前には代表点3箇所、実験後には代 表点6箇所×近接領域3点の空隙率を調査した。 実験後の再調査の結果、特定領域の空隙率に偏り はみられない一方で、近接領域で10%程度のバラ ツキが含まれる場合があることを確認した。これ ら地質パラメータのバラツキ等がデータ乖離要 因の一つと推定された。

4.3 地質パラメータ感度解析

前項の再調査結果を踏まえ、感度解析による地 質パラメータ影響度の評価を試みた。具体的には 表 2 に示すように、真砂土層を対象として空隙率 ε の実測平均値を基準に大小計 3 ケースを想定 し、透気係数 *K* については Ergun²⁾の関係式(4)、 有効拡散係数 *D* については Millington & Quirk³⁾の関係式(5)を用いて推定した値を用い た。

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1-\varepsilon)^2}, \qquad d_p = 3.27 \times 10^{-4} [\text{m}]$$
(4)

$$\frac{D}{D_0} = \varepsilon^{\frac{4}{3}}, \qquad D_0 = 4.7 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{s}]$$
 (5)

ここで、式(4)の平均粒子径 d_p および式(5) の大気中ガス拡散係数 D_0 については、空隙率 ϵ 、 透気係数 K、有効拡散係数 Dの実測値から逆算 して求めた。 さらに、表 2 の空隙率 36.4%につ いては、真砂土層無転圧時を想定した簡易実験に よって求めた値を使用した。

感度解析の結果、地質パラメータによる影響は 概ね 20%程度であることを確認した。地質パラメ ータ感度解析結果を図7に示した。ここで、横軸 に基準とした解析条件における各センサ点での 水素濃度、縦軸に地質パラメータを変更させた条 件での水素濃度としてプロットし、基準×1.0を 一点鎖線で、基準×0.8、基準×1.2 をそれぞれ 点線で示した。ほとんどのデータは点線で挟まれ る相対比±20%の範囲内にあった。なお、水素放 出量一定条件での感度解析において空隙率大に て水素濃度低となる傾向が示されたが、水素供給 圧力一定条件での感度解析においては空隙率大 にて水素放出量大、水素濃度高となることを別途 確認した。

表 2 感度解析条件 (真砂土層)

空隙率 <i>ε</i> 設定	ε [%]	<i>K</i> [m ²]	$D [m^2/s]$
実測最小値	21.7	11.8×10 ⁻¹²	6.08×10 ⁻¹²
実測平均 (基準)	27.4	27.7×10 ⁻¹²	8.30×10 ⁻¹²
無転圧 (最大値)	36.4	85.4×10 ⁻¹²	12.2×10 ⁻¹²



図7 地質パラメータ感度解析結果

5. まとめ

実大規模の実験で得られた水素濃度の変化を CFD により再現し、その妥当性を確認した結果、 以下の結論が得られた。

- (1) 特殊な物理モデルを使用することなく、地 中および地表の水素拡散挙動の再現は可能。
- (2) 地質パラメータなどの入力条件が適切であ れば、水素拡散挙動の再現性は高い。

詳細な地質パラメータ分布の把握には制約があ ることから、CFDにおける地質パラメータについ ては各層一様と仮定した設定等が現実的と考え られる。本調査の範囲において地質パラメータの 影響は水素濃度20%程度に相当することを確認し た。

[謝辞]

本調査は、経済産業省「平成 30 年度水素導管 供給システムの安全性評価事業」および「令和元 年度新エネルギー等の保安規制高度化事業」の一 環で実施されたものである⁴⁾⁵⁾。ご協力いただい た関係各位に深く感謝する。

[参考文献]

- 杉本幸代、市川祐嗣、荻田将一、児玉裕美、 星野礼香、朝日一平、上地優、寺田敦彦、日 野竜太郎:「ラマンイメージングによる舗装 路下埋設配管損傷時の漏えい水素拡散挙動 計測」,第37回レーザセンシングシンポジウ ム予稿集,(2019/9), pp. 51-52.
- Ergun, S., "Fluid Flow through Packed Columns", Chemical Engineering Progress, Vol. 48, No. 2 (1952), pp. 89-94.
- Millington R. J. and Quirk J. P., "Permeability of Porous Solids", Trans. of the Faraday Society, Vol. 57 (1961), pp. 1200-1207.
- 4)「平成 30 年度水素導管供給システムの安全 性評価事業(維持管理工法の水素適用性評価 (地中及び大気中の水素拡散挙動調査))調 査報告書」,経済産業省,(2019/3), https://www.meti.go.jp/meti_lib/report/ H30FY/000130.pdf.
- 「令和元年度新エネルギー等の保安規制高 度化事業(水素導管供給システムの安全性評 価事業(地中および大気中の水素拡散挙動調 査))調査報告書」,経済産業省,(2020/3), https://www.meti.go.jp/meti_lib/report/ 2019FY/000073.pdf.

屋外配電箱内蔵ディジタル配電線保護リレーの劣化評価に関する研究

㈱四国総合研究所(電力技術部	西川	将司
㈱四国総合研究所(電力技術部	武田	憩空
四国電力送配電㈱	送変電部	小松	宏彰

キーワード:	ディジタルリレー	Key Words :	electrical digital relay
	配電線保護		distribution line protection
	屋外配電箱		outdoor cubicle
	配電用変電所		distribution substation
	アレニウスの式		Arrhenius equation
	10℃2 倍則		10° C 2 times law
	加速劣化		accelerated degradation

Research on Deterioration Evaluation of Electrical Digital Distribution Line Protection Relay Built in Outdoor Cubicle

Shikoku Research Institute, Inc., Electric Power Technology Department Masashi Nishikawa, Yasutaka Takeda

Shikoku Electric Power Transmission & Distribution Company, Inc., Transmission & Substation Department Hiroaki Komatsu

Abstract

Some electrical digital distribution line protection relays built in outdoor cubicles installed in distribution substations have gradually reached the age of 15 years, the recommended time of replacement by manufacturers. However, at present, there is not enough evidence to extend the replacement time, the 15-year aging recommended by the manufacturer. We conducted the deterioration evaluation of electrical digital relays to obtain knowledge on the formulation of future renewal plans for digital relay.

The life of an electrical digital relay is generally greatly affected by the environment such as ambient temperature and humidity, and is considered to follow the 10° C 2 times law of Arrhenius equation. Using a removed product of the age of 15 years electrical digital relay, we accelerating deteriorated the product in close to production environments, and calculated and evaluated the aging by the 10° C 2 times law based on the temperature and humidity determined according to the environmental survey of the outdoor cubicle. In addition, at the component level of electrical digital relays, we took out capacitors inside electrical digital relays that had reached the equivalent of 40 years and conducted a single item survey since we considered that electrolytic capacitors are the weakest parts where the progress of deterioration over time is the fastest.

As a result, we consider that the electrical digital distribution line protection relay built in the outdoor cubicle can withstand the use of 40-years since there was no abnormality in all electrical digital relays tested for accelerated deterioration.

1. はじめに

四国電力送配電㈱が配電用変電所に導入して いる屋外配電箱内蔵のディジタル配電線保護リ レー(以下、ディジタルリレーという)は、メー カー取替推奨の経年 15 年を迎えるものが出てき た。

しかしながら、現状ではメーカー取替推奨の経 年15年を延伸するための十分な根拠がない。本 研究では、今後のディジタルリレー更新計画策定 の知見を得るため、屋外配電箱の箱内環境を考慮 したディジタルリレーの劣化評価を行った。図1 に同社のディジタルリレーの導入状況を示す。



図 1. ディジタルリレーの導入状況

2. ディジタルリレーの劣化評価手法

ディジタルリレーの寿命は、一般的に、周囲の 温度と湿度の環境に大きく影響を受けると言わ れており、ディジタルリレー内の半導体チップや 電解コンデンサは、発熱による劣化や破損、基板 表面については、劣化による絶縁不良や配線金属 部の割れによる接続不良などが想定され、これら の不具合は、アレニウスの10℃2倍則に従うと考 えられている。アレニウスの簡易的な式では、試 験温度 T、実使用温度 To、平均寿命時間 L、加速 時間 Lo とすると次式が成り立つ。¹⁾²⁾³⁾

$L = Lo \times 2^{\frac{T - To}{10}}$

ディジタルリレーは電子機器製品であり、電子 部品単体とは異なり、複合材料(プリント基板や はんだ接合部等)が組み合わさったものである。 したがって、個々の部品毎には信頼性が高くても、 構成材料の温度による膨張率の違いや振動・衝撃 による歪やズレ等の不具合が発生する可能性が ある。¹⁾ ディジタルリレーはメーカーの製品開発時に おいて、各種環境下での評価試験が行われている が、これらは信頼性評価試験および環境試験と言 われる過酷かつ短期間の試験である。

そこで本研究では、メーカーで開発時に実施し た過酷な環境での試験ではなく、製品寿命の限界 を評価する際のパラメータが複雑とならないよ う、温度・湿度を上昇させることで、実運用状態 の延長線上に近いシンプルな加速劣化試験を実 施する。試験は、経年15年のディジタルリレー 撤去品を用いて行い、複合材料の組み合わせによ る不具合発生の可能性を確認するため、電子部品 単体で加速劣化させるのではなく、ディジタルリ レー撤去品をそのまま用い、恒温恒湿槽にて加速 劣化させる。また、アレニウスの10℃2倍則によ り経年を算出し、評価を行うにあたり、変電所に 設置された屋外配電箱の環境調査を行い、加速劣 化試験時の温度・湿度のベースを決定した。

3. 研究結果

3.1 不具合事例調查

ディジタルリレーにおける弱点部位を確認す るために、メーカー毎(A社、B社)の過去の不 具合事例を調査した結果、半導体素子の一過性の 不具合と考えられるものが発生していたことが 分かった。これらの故障は一般的な故障分布のバ スタブ曲線における偶発故障と推察される。¹⁾

過去の不具合事例からは、ディジタルリレーに おける弱点部位を推察することはできなかった が、本研究において加速劣化試験を行うことで劣 化が進行し、故障率が上がってくると考えられる ことから、その時期を把握し、余寿命評価を行う こととする。

3.2 屋外配電箱環境調査

屋外配電箱内の環境を確認するため、試験に使 用するディジタルリレーが内蔵されていた配電 箱内に温度・湿度センサとデータロガーを設置し、 複数の変電所の配電箱にて1時間毎の箱内の温 度と湿度データを約1年間測定した。温度・湿度 センサの設置箇所は、複数ある配電箱の内、最大 電流が流れて発熱が大きいと考えられるTR2次 箱と、日射の影響を最も受ける可能性が高い最端 箱、および、中央付近の箱の計3箱を選定し、箱 内の設置は、各々のディジタルリレーの前面と裏 面の2個所とした。図2に配電箱内における温 度・湿度センサ取付状況を示す。

環境測定の結果、最低温度 2.6℃、最高温度 49.4℃、平均温度 23.7℃であり、ディジタルリ レーの特性保証温度 0~50℃の範囲内であった。 また、相対湿度は最高 79.9%(絶対湿度 27.5g/ ㎡)であった。

なお、ディジタルリレーの常規使用環境はB社 製のみ提示されており、その条件である日平均湿 度 30~80%で結露無きことと、現地測定結果を 考慮して加速劣化試験を実施した。



図2. 配電箱内温度・湿度センサ取付状況

3.3 加速劣化試験

ディジタルリレーの撤去品を恒温恒湿槽に入 れ、図3に示すパターンで温度と湿度を上昇させ、 加速劣化試験を行った。

- 「ドライ環境下(相対湿度20%以下)
 - → 50°C、60°C、70°C※1
- L加湿環境下(絶対湿度55g/㎡※2)
 - → 50°C+相対湿度70%、60°C+相対湿度45%、 70°C+相対湿度30%
- ※1 加速劣化試験の設定温度による結果のばらつきの可能性 を考慮し、3パターンの温度で加速劣化試験を実施
- ※2 恒温恒湿槽の能力上、70℃の相対湿度30%が湿度下限で あったことから、絶対湿度の条件は屋外配電箱環境調査 結果より得られたベースの最高絶対湿度27.5g/mの2倍 の55g/micて加湿を実施

図 3. 加速劣化試験パターン

なお、A 社製のディジタルリレーについては、 65℃以上では電源基板上の保護用サーモスイッ チ動作により電源が「切」となることから、70℃ を除くパターンにて加速劣化試験を実施したこ とを補足しておく。

加速劣化試験状況を図4に示す。加速劣化試験 中はディジタルリレーの電源を「入」とし、装置 異常接点をオシロスコープに取り込むことで継 続的に監視した。また、加速劣化試験において経 年2年相当毎にディジタルリレーを恒温恒湿槽 から取り出し、目視による外観検査とリレー性能 試験を実施した。

加速劣化試験により、A社・B社製のディジタ ルリレー合わせて13台が経年40年相当(変電所 での運用15年+恒温恒湿槽加速劣化25年)に達 した。試験期間中、全てのディジタルリレーにお いて、装置異常の出力監視、経年2年相当毎の外 観検査およびリレー性能試験結果について異常 は見られなかった。



図 4. 加速劣化試験状況

3.4 アルミ電解コンデンサ単品調査

経年 40 年相当に到達したディジタルリレーに ついて、装置異常は発生せず、外観検査、リレー 性能試験共に異常は無く、明確な劣化箇所は見ら れなかったが、ディジタルリレーの部品レベルで は、電解液をパッキンで封入した構造のアルミ電 解コンデンサが経年による劣化進行が最も早い 最弱点部と考えられることから、単品調査を実施 した。²⁾⁴⁾なお、ディジタルリレーに使用されて いるコンデンサとしては、アルミ電解コンデンサ とセラミックコンデンサがあるが、セラミックコ ンデンサは電解液が封入されておらず経年劣化 の進行はアルミ電解コンデンサと比較して緩慢 であると考えられることから調査対象外とした。 ディジタルリレーに使用されているアルミ電 解コンデンサは、両メーカーともに電源基板にの み使用されており、主な用途は電源瞬停対策用お よび電源平滑用であった。経年40年相当に達し たディジタルリレーの全てのアルミ電解コンデ ンサを取出し、単品調査を行うことにより劣化状 況を確認した。表1にアルミ電解コンデンサの単 品調査項目を示す。

表1. アルミ電解コンデンサ単品調査項目

No	内容
1	外観検査(目視)、
	静電容量測定、 $tan\delta$ 測定
2	リレーが通電状態にて、CPUがリセットする電源
	瞬停限界時間を測定(時間から容量を算出)

単品調査結果として、図5に静電容量測定結果 を、図6にtanδ測定結果を示す。A社とB社合 わせて全15種類のアルミ電解コンデンサ(デバ イスNo.1~15)について、単品調査を実施した。

調査の結果、静電容量は定格比 83.3~106.2% であり、管理値(定格比 80~120%)を外れるも のは無かった。tan δ は、定格比 20.5~91.4%で あり、管理値(定格比 100%以内)を外れるもの は無かった。各アルミ電解コンデンサの初期値は 不明であるが、静電容量が定格比 80%に近づい ているものもあることから、劣化は進展している と考えられる。なお、外観検査において破損や液 漏れは確認されなかった。

また、電源瞬停対策用のアルミ電解コンデンサの瞬断限界時間測定の結果、管理値(設計値 ±20%)を外れるものは無かった。



図 5. アルミ電解コンデンサ静電容量測定結果



図 6. アルミ電解コンデンサ tan δ 測定結果

4. まとめ

本研究では、加速劣化試験にて経年40年相当 に達したディジタルリレーの外観検査とリレー 性能試験を行うとともに、部品レベルでの弱点部 位と考えられるアルミ電解コンデンサについて、 単品調査を行った。

研究の結果、外観検査、リレー性能試験および アルミ電解コンデンサ単品調査の全てにおいて 異常は見られず、屋外配電箱内蔵のディジタルリ レーは、40年の使用に耐えうるものと考えられ ることが分かった。

[謝辞]

本研究は、四国電力送配電㈱送変電部殿より委 託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係 各位に深く感謝いたします。

[参考文献]

- 今井康雄、味岡恒夫、沖エンジニアリング
 (株):「実践!電子部品の信頼性評価・解析ガ イドブック」、日刊工業新聞社, p2, 33, 146-147 (2014)
- 今井康雄、味岡恒夫、沖エンジニアリング
 ㈱:「実践!電子部品の信頼性評価・解析ガ イドブック Part3」,日刊工業新聞社,p27, 192 (2018)
- (社)日本電気協会:「電力用規格 B-402, デ ィジタル形保護リレーおよび保護リレー装 置(平成28年版)」
- 日本電気学会:「JEC-2500 電力用保護継電器 (2010 年版)」

脱硝触媒の余寿命予測に関する研究

(第2報:触媒性能評価による触媒層毎の劣化特性の把握)

㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 川田 祥二 ㈱四国総合研究所 化学バイオ技術部 山地 豪

キーワード: 脱硝装置
 脱硝触媒
 余寿命予測
 性能評価

Key Words : Denitration equipment Denitration catalyst Remaining life prediction Performance evaluation

Research on predicting the remaining life of the catalyst packed in the denitration device (2nd report; Understanding deterioration characteristics of each layer by catalyst performance evaluation)

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department Shouji Kawada, Tsuyoshi Yamaji

Abstract

In this study, we conducted a denitration performance evaluation test in an actual gas environment of a catalyst that deteriorated due to use in an actual machine, using an in-house developed denitration catalyst performance evaluation device. In the performance evaluation of the catalyst, the deterioration of the denitration performance of each catalyst layer was evaluated using a reaction rate constant (hereinafter, k value) indicating the degree of catalytic reaction.

As a result, it was found that in the catalyst layer on the downstream side where the molar ratio of ammonia concentration to NOx concentration is low, the predetermined denitration performance can be maintained even with a catalyst whose k value is lowered due to aged deterioration.

Furthermore, it was suggested that the transition of the k value of the entire catalyst layer can be estimated from the transition of the k value of each catalyst layer obtained in the laboratory, and the remaining lifetime of the catalyst can be predicted over time.

1. はじめに

石炭火力発電所に設置される脱硝装置は、排ガ ス中に含まれる窒素酸化物をアンモニアと反応さ せて無害な窒素と水に分解する役割を持っている。 その反応は、式(1),(2)で表され、反応促進の ために酸化チタンを主成分とする触媒が使用され る。触媒は図1に示したように、脱硝装置に3~4 層程度に分けて設置されており、触媒層全体で窒 素酸化物を分解するように設計されている。

 $4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$ ・・式 (1) NO+NO₂+2NH₃ → 2N₂+3H₂O・・式 (2)¹⁾



図1 脱硝装置の概略図

脱硝反応に使用するアンモニアは、装置入口部 に注入され、装置末端部で残留しないように制御 されている。しかし、脱硝触媒の性能が低下する と、残留するアンモニアが増加して、排ガス中に 存在する SO₃ と酸性硫安又は硫安を形成し、空気 予熱器に付着する。

このように、脱硝装置の劣化状況は、残留アンモ ニア濃度により把握される。

前報では、脱硝触媒の性能劣化に伴う残留アン モニア濃度の将来的な推移について、数値解析に より予測する手法について検討した。²⁾

本研究では、これまで自社で開発した脱硝触媒 性能評価装置を用いて、実機の脱硝装置に装填さ れ所定期間使用された触媒(以下、実機使用触媒) の脱硝性能評価試験を行い、個別の各触媒層に着 目し、実際のガス環境における脱硝性能ならびに、 経年的な触媒性能の劣化特性を把握した。また、各 触媒層の脱硝性能の予測から、全触媒層としての 性能予測を行ったので結果を報告する。

2. 触媒性能の評価方法

2.1 触媒の劣化度合いの評価指標

触媒の性能評価にあたっては、触媒の劣化度合いを示す指標として一般的に使用される反応速度 定数(以下、k値)を用いた。

k値は式(3)の自然対数の式で定義され、出入口のアンモニア濃度から求められる。

同じk値を持つ脱硝触媒1及び脱硝触媒2にア ンモニアとNOxが通過した時の脱硝反応の模式図 を図2に示した。なお、脱硝反応に伴い生成する 窒素と水は省略した。

$$k = -AV \times \ln\left(\frac{A2}{A1}\right) \cdot \cdot \cdot \vec{x} \quad (3)$$

AV:面積速度(m³/m²/h) A1:入口アンモニア濃度(ppm) A2:出口アンモニア濃度(ppm)



図2 脱硝反応の模式図

図 2 に示したように、各触媒層における反応速 度定数 $k_1 \ge k_2$ は、NOx 濃度に関係なく出入口のア ンモニア濃度の比率(A2/A1)で定義されるため、 式(3)によって k 値を算出する場合は、各触媒層 におけるアンモニア濃度の詳細な測定値が必要と なる。

一方、排ガス中のNOxは、脱硝触媒でアンモニア と1:1で反応して窒素と水に分解されるため、そ の出入口濃度には式(4)の関係が成立する。

$$A1 - A2 = B1 - B2 \cdots \vec{x} (4)$$

B1:入口 NOx 濃度 (ppm) B2:出口 NOx 濃度 (ppm) また、式(5),(6)に示したように、脱硝触媒 入口のアンモニア濃度と NOx 濃度の比率はモル比 α、脱硝触媒出入口の NOx 濃度低減率は脱硝率 η と定義されている。

モル比
$$\alpha = A1 / B1$$
 ・・・式 (5)
脱硝率 η (%) = (B1-B2)/B1×100 ・・・式 (6)

従って、式(3)に式(4),(5),(6)を代入す ると、k値は式(7)に変形される。

$$k = -\mathrm{AV} \times \ln\left(1 - \frac{(\frac{\eta}{100})}{\alpha}\right) \cdot \cdot \cdot \vec{\mathrm{C}} (7)^{-3}$$

そこで、モル比 α における実機使用触媒の脱硝 率 η を測定し、触媒の劣化度合いを評価すること とした。

2.2 脱硝触媒性能評価試験の概要

これまでに自社で開発した脱硝触媒性能評価装 置の概要を図3に示した。

脱硝触媒性能評価装置は、精密ガス混合装置、 ガス予熱炉、ガス混合炉、触媒反応炉、測定器(ガ ス濃度分析計など)から構成されており、ガス組 成や流速を精密ガス混合装置、温度を触媒反応炉 において任意に調整可能である。 脱硝性能評価試験では、図4に示すように実機 使用触媒の中央部分を切り出して代表試料として 用いた。また、実機使用触媒が曝される実際のガ ス環境での脱硝性能を評価するため、N₂をベース ガスとして NO, NH₃, O₂ 及び水分を添加した混合ガ スを調整してガス予熱炉とガス混合炉で加温し、 代表試料を設置した触媒反応炉に供給した。

触媒反応後のガスは、後段のアンモニア測定部 で残留アンモニア濃度、ガス濃度分析計で NOx 等 その他のガス組成を測定して脱硝率を算出した。



切り出し箇所



図3 脱硝触媒性能評価装置の概要⁴⁾

3. 低モル比における脱硝性能試験結果

通常、プラントメーカでの脱硝性能評価試験に おけるガス流速条件は、全触媒層分に相当する単 位面積速度(AV値)あるいは単位体積速度(SV値) を用いるのが一般的である。全触媒層分および1 層分のガス流速である AV値の計算例を図5に示 した。脱硝装置を通過する排ガス量は一定であり、 1 層分では触媒の表面積が小さく、全触媒層分と 比較して AV値は大きくなる。

従って、今回の研究では、個別の各触媒層での 性能評価を行うため、1 層分の触媒表面積に応じ た AV 値で試験を行うこととした。



図5 AV 値の計算の一例

また、プラントメーカでの脱硝性能評価試験は、 通常、モル比 1.0 又はプラントメーカ設計条件で 行われる。しかし、個別の各触媒層に着目すると、 2 層目以降の脱硝装置下流側の触媒層では、前段 の触媒層での脱硝反応によりアンモニアが消費さ れ、一般的に低モル比のガス環境下での触媒反応 となる。

そこで、各触媒層における実際のガス環境での 脱硝性能を把握するため、k 値が異なる 4 種類の 実機使用触媒を用いて、モル比を変化させた条件 で脱硝性能評価試験を実施した。

各実機使用触媒におけるモル比と脱硝率との関 係を図 6 に示した。性能劣化が少ないサンプル 1 ではモル比が高い条件でも高い脱硝率を示すが、 性能劣化が進んだサンプル 4 では、脱硝率が低下 した。一方、モル比が低くなるほど、サンプル 4 で もサンプル 1 に近い脱硝率を示し、脱硝触媒の性 能差が縮小することが分かった。





注) k 値 サンプル1>サンプル2>サンプル3>サンプル4

また、各モル比での脱硝率とk値との関係を図7 に示した。モル比が大きい場合は、k値の低下に伴 って脱硝率は大きく低下するが、モル比が小さい 場合は、k値が低下しても脱硝率の低下傾向は緩 やかとなることが確認された。



図7 各モル比における k 値と脱硝率の関係

従って、モル比が高いガス環境下の1層目触媒 層において、高い脱硝率を維持するには脱硝触媒 のk値を高く維持する必要がある。一方、モル比 が低くなる下流層側での触媒層では、経年劣化に よりk値が低下した触媒でも所定の脱硝性能が維 持できることが分かった。

4. 経年的な触媒性能劣化状況の評価結果

4.1 実機使用触媒の経年劣化状況

運転時間が異なる実機使用触媒について、1 層

目触媒層におけるモル比条件と AV 値条件での脱 硝性能を調査した。

脱硝性能試験結果を k 値と運転時間の関係とし て整理すると図 8 に示すように、指数関数で表さ れ、高い相関関係が確認された。

従って、脱硝触媒は長期間の使用により、指数 関数的な性能劣化挙動を示すと推定された。



運転時間

図 8 実機使用触媒の k/k₀と運転時間の関係 注) k₀は k 値の初期値

4.2 全層分の k 値の計算値と実測値との比較

脱硝装置では、各触媒層の取替を適宜行って性 能維持しており、前述した実機使用触媒での運転 時間とk値との関係から、全触媒層分のk値の推 移を計算した。また、脱硝装置出口で定期的に行 う残留アンモニア濃度の実測値から全触媒層分の k値を算出し、図9に比較して示した。

全触媒層分の k 値の計算値は、実測値の推移と 相関が見られ、脱硝装置の触媒取替に伴って k 値 が回復し、その後、経年的な劣化を繰り返す挙動 を把握できた。



図9 性能試験から算出した全触媒層分の k 値の 計算値と実測値との推移

5. まとめ

脱硝装置の各触媒層に着目した脱硝性能評価試 験を行った結果、前段の触媒層においてアンモニ アが消費され、低モル比のガス環境となった下流 側触媒層では、触媒性能が若干低下しても所定の 脱硝性能が維持できることが分かった。また、経 年的な触媒性能劣化状況についても把握すること ができた。

実験室での脱硝性能評価試験により、実機にお ける k 値の推移を把握できることが分かった。従 って、経年的な触媒性能劣化挙動を概ね推定でき、 将来的な推移を予測できる可能性が示唆された。

今後は、この手法による性能予測の精度を更に 高め、脱硝触媒の取替時期や取替層の決定に活用 できる脱硝触媒の管理方法を確立させたい。

[謝辞]

本研究は、四国電力(株)火力部殿より委託を 受け実施したもので、ご協力を頂いた関係各位に 深く感謝いたします。

[参考文献]

- 火力原子力発電技術協会、「火力発電所の環境 保全技術・設備 IV. 脱硝設備」、火力原子力 発電、2002年9月号、P103-105(2002)
- 研究期報 No. 85、「脱硝触媒の余寿命予測に 関する研究」、多田 健紀、横田 晃、P21-26 (2005)
- 3)公害防止の技術と法規編集委員会編、新・公 害防止の技術と法規 2020 大気編 P117 (2020)
- 4)研究期報 No. 81、「脱硝触媒性能測定装置の 製作」、横田 晃、多田 健紀、永井 元、P13-P19 (2003)

最後に執筆者、編集ならびに審査にあた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113号 (無断転載を禁ず)
編集兼発行人	山 口 成 哉 (㈱四国総合研究所
発 行	 ㈱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