

高性能粒子計測式水質分析装置の開発

|                     |          |       |
|---------------------|----------|-------|
| (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 | 渡邊 賢  |
| (現：四国計測工業(株) 電気計装部) |          |       |
| (株)四国総合研究所          | エネルギー技術部 | 土田 雅彦 |
| (現：四国計測工業(株) 西条事業所) |          |       |
| (株)四国総合研究所          | 化学バイオ技術部 | 山地 豪  |

|        |         |            |                                |
|--------|---------|------------|--------------------------------|
| キーワード： | 粒子計測器   | Key Words： | Particle Counter               |
|        | 懸濁物質濃度  |            | Suspended Matter Concentration |
|        | スケール    |            | Scale                          |
|        | ボイラ給水   |            | Boiler Feed Water              |
|        | ボイラ化学洗浄 |            | Boiler Chemical Cleaning       |

Development of the High-performance Water Quality Analyzer Utilizing a Particle Counter

Shikoku Research Institute, Inc., Energy Engineering Department

Takashige Kaine, Ken Watanabe, Masahiko Tsuchida

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department

Tsuyosi Yamaji

Abstract

We developed a new High-performance Water Quality Analyzer which can measure suspended matter concentration of boiler feed water in a thermal power plant.

There were some troubles about thermal damage of boiler evaporation tubes and accumulation of powdery scale on the inner surface of tubes might cause those troubles. If we can measure the amount of iron carried into a boiler, the period of boiler chemical cleaning to remove the powdery scale can be expected. However, it is very difficult to measure, because the concentrations of total iron is under minimum limit of determination.

Therefore, we devised a new method, suspended matter concentration of feedwater, to manage the amount of scales carried into a boiler and developed a new analyzer to measure suspended matter concentration in real time.

In this paper, we describe a measuring method of suspended matter concentration utilizing a particle counter, system configuration of the analyzer and the result of the field test in a thermal power plant.

## 1. はじめに

火力発電用ボイラの給水処理方法に酸素処理を適用しているプラントでは、給水中の微細な粒子（以下、スケール）がボイラに持ち込まれ、火炉壁管内面にパウダー状のヘマタイトスケールとして付着し、同管の熱損傷を引き起こす事象が問題となっている<sup>1)</sup>。

当社では、プラント起動時など粒径が大きく濃度が高い場合の鉄濃度測定を対象に、粒径  $2\mu\text{m}$  以上の粒子が測定できる粒子計測式水質分析装置（以下、既開発装置）を開発しており<sup>2)</sup>、日本産業規格「ボイラの給水、ボイラ水及び蒸気の質—試験方法」（以下、JIS B-8224:2022）の附属書 C17 の測定方法にも採用されている。

しかし、通常運転中の Eco 入口給水の鉄粒子は、大部分が  $2\mu\text{m}$  以下で濃度も極めて低いため、既開発装置を用いて精度よく濃度測定することは困難であった。また、JIS B-8224:2022 の分析法である TPTZ 法による定量下限 ( $2\mu\text{g/L}$ ) 以下となる場合が多く、ボイラに持ち込まれる鉄スケールを短時間で精度良く測定できる方法はあまりないのが実情であった。

そこで、当社化学バイオ技術部は、ボイラ化学洗浄時期の推定等のために、プラント水を孔径  $0.45\mu\text{m}$  のメンブレンフィルタに数  $\text{m}^3$  程度連続通水し、懸濁物質濃度（以下、SS 濃度）の積算値によりボイラに持ち込まれるスケール量を評価する方法を考案した。しかしこの方法は、プラント水を数日程度通水する必要があるため、スケール量の変化を連続監視することはできない。このため、通常運転中に、Eco 入口給水等の粒径  $2\mu\text{m}$  以下のスケールをリアルタイムに測定できる高性能粒子計測式水質分析装置（以下、本装置）を開発した。

本稿では、粒子計測による SS 濃度の測定方法について述べた後、装置概要ならびに石炭火力発電所で実施した現地試験結果等について報告する。

## 2. 粒子計測による SS 濃度測定方法の検討

### 2.1 測定粒子と可測粒径

通常運転時に、ボイラに持ち込まれる鉄スケール量を連続監視するためには、既開発装置では測定できない粒径  $2\mu\text{m}$  以下の粒子をリアルタイムで連続測定する必要がある。

粒子の一般的な評価方法に、粒子の頻度を小粒

径から順に積算し、その積算が全体（累積分布）の 10%、50%、90% になる粒径をそれぞれ、10% 粒子径 ( $D_{10}$ )、50% 粒子径 ( $D_{50}$ )、90% 粒子径 ( $D_{90}$ ) と定義して、各試料の  $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  を比較する方法がある。また、 $D_{50}$  は特別にメディアン径と呼ばれ、その粒度分布の代表粒径として用いられている（図 1）。

化学バイオ技術部が実施したプラント水の粒度分布測定結果を基に、 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  を求めると、Eco 入口給水において、ボイラに持ち込まれるスケール量の管理に必要な粒径  $D_{50}$  以上の粒子を測定するためには、 $0.65\mu\text{m}$  以上の可測粒径範囲が必要となる（表 1）。

ここで、既開発装置は  $2\mu\text{m}$  以上の粒子を測定できるため、必須の可測粒径範囲を  $0.65\sim 2\mu\text{m}$  と定め、それ以外の粒径については性能向上の検討範囲とした。検討範囲のうち  $2\mu\text{m}$  以上の粒子については既開発装置の適用を、また  $0.65\mu\text{m}$  以下の粒子については最適な測定方法を検討した（図 2）。

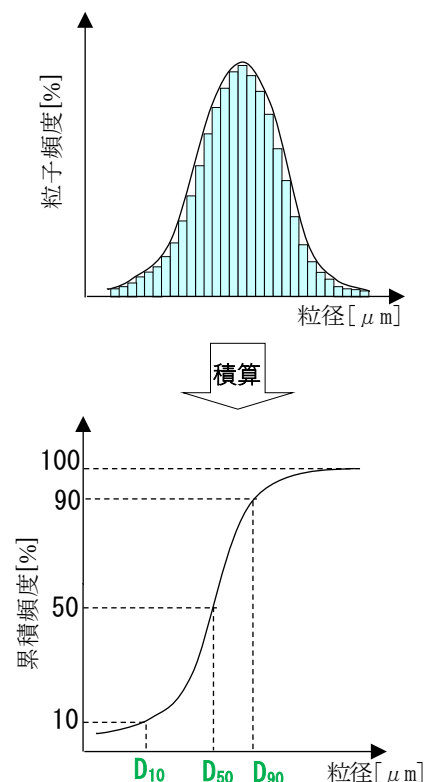


図1 粒子の評価方法

表 1 プラント水中粒子の粒径

| サンプル<br>個所 | 粒径 [ $\mu\text{m}$ ] |          |          |
|------------|----------------------|----------|----------|
|            | $D_{10}$             | $D_{50}$ | $D_{90}$ |
| Eco 入口     | 0.2                  | 0.65     | 1.8      |

化学バイオ技術部提供

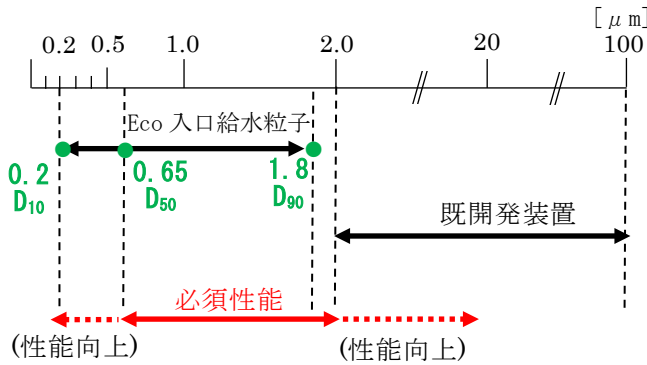


図2 Eco入口給水における粒子径と装置の可測粒径

## 2.2 最適な測定方法の検討

液中粒子を測定する一般的な原理は、光散乱式、光遮蔽式、画像計測式、電気的検知式、粒子軌道解析式、プラズマ質量分析式、共振質量測定式などがあり、様々な粒子センサが開発されている<sup>3)</sup>。その中で、測定レンジに  $0.65 \sim 2 \mu\text{m}$  を含み、かつインライン計測できることが必須条件であり、それらを満たす市販の粒子センサは光散乱式のみであったため、同方式を採用することとした。

## 2.3 粒子センサの選定

### (1) 光散乱式粒子センサ

光散乱式粒子センサを比較検討し、上述の必須条件を満たし、最大粒子濃度や、定格サンプル流量、寸法、外部からの制御方法、価格等を考慮し、2機種を選定した(表2)。

表2 光散乱式粒子センサ比較

| メーカー          | A社                        | B社                        |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| 方式            | 光散乱方式                     | 光散乱方式                     |
| 可測粒径          | $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ | $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ |
| 粒径区分          | 15段階任意設定                  | 10段階任意設定                  |
| 最大粒子濃度        | 10000 個/mL                | 1200 個/mL                 |
| 計数損失          | 10%未満                     | 5%以内                      |
| 定格流量          | 80mL/min                  | 10mL/min                  |
| 重量            | 約 2.8kg                   | 約 3kg                     |
| 寸法<br>[W×H×D] | 108×114×324<br>[mm]       | 240×125×151<br>[mm]       |

### (2) 粒子センサ基本性能確認試験

両粒子センサの性能を評価するため、流量は定格流量一定とし、サンプル水の粒子濃度を変えて測定する粒子濃度特性試験と、粒子濃度を一定と

し、サンプル水の流量を変化させながら測定する流量特性試験を実施した(図3)。標準粒子には、Thermo社製PSL粒子液(粒径： $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$ )を使用した。なお、両粒子液の試験結果は同様であったため、本稿では、最小粒径( $0.5 \mu\text{m}$ )の粒子について結果を記載する。



図3 粒子センサ基本性能確認試験状況

### (a) 粒子濃度特性試験

定格流量で各センサにサンプル水を通水し、その粒子濃度を変えながら測定を行った。各供給粒子濃度(A社：10000 個/mL、B社：1000 個/mL)時の、粒径  $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$  の測定値を基準とし、想定される供給粒子濃度(グラフ中 点線)と、実際の測定粒子濃度との誤差が10%以内に収まる場合を、測定可能な粒子濃度範囲とした。

測定誤差が10%以上となる粒子濃度は、A社製センサは20000 個/mLで、B社製センサは、5000 個/mLであった(図4)。

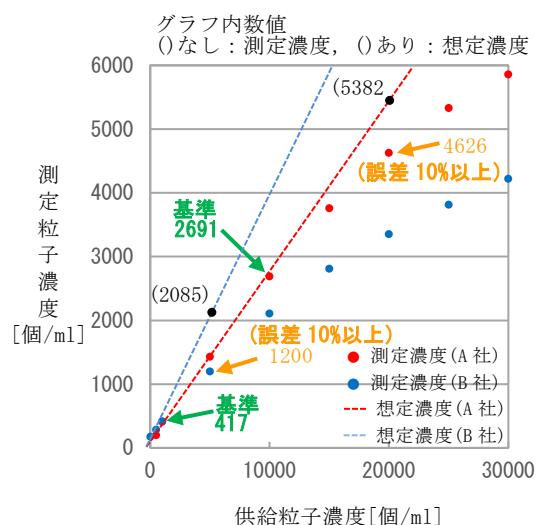


図4 供給粒子濃度－測定粒子濃度相関

### (b) 流量特性試験

供給粒子濃度が一定のサンプル水を流量を変えながら測定し、定格流量時の測定値を基準として流量変動の影響を評価した。

A 社製センサは、定格流量 (80mL/min)  $\pm$  10mL/min 以内の変動幅であれば、粒子濃度変動が 10%以内に収まるが、B 社製センサは定格流量 (10mL/min) より+10mL/min もしくは-5 mL/min 変動すると濃度変動が 10%以上となった(図 5)。

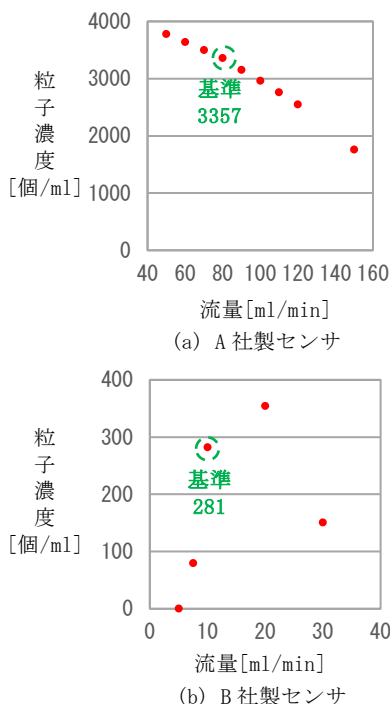


図 5 流量-粒子濃度相関

### (3) 粒子センサの選定

前述の結果より、高い粒子濃度まで測定でき、また定格流量が大きい流量変動時の測定誤差も少ない A 社製の粒子センサを本装置に適用することとした。なお、同センサの可測粒径最大値は  $20\mu\text{m}$  のため、既開発装置を併用することなく通常運転時の SS 濃度の測定が可能である。

## 2.4 測定精度の向上検討

### (1) 気泡の影響

前述の特性試験時に、超純水のみを循環しながら測定しているにも関わらず、粒子濃度が徐々に上昇する事象が発生した。原因を検討すると、微小粒子を測定できるセンサは液中の気泡も粒子としてカウントするため、サンプル水中に溶存して

いる気体が気泡として発生し、粒子数が増加することで外乱となることが分かった(図 6)。

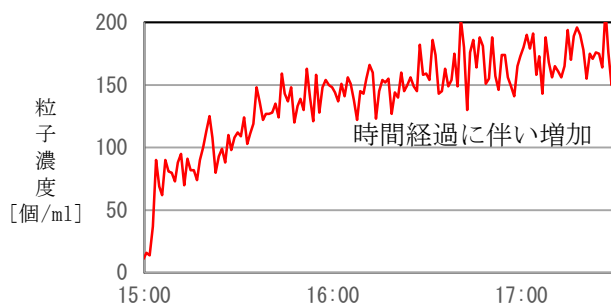


図 6 超純水測定時の粒子濃度推移(対策なし)

### (2) 気泡抑制対策の検討

気泡抑制対策として、圧力変動が少ないダイヤフラムポンプを採用したキャビテーション抑制による発生気泡の低減、サンプル水が酸素と接触する超純水タンクのバイパス、および酸素透過が少ないガスバリアチューブの使用などを実施した。

その結果、循環測定した場合において、2 時間で数個/mL 程度の粒子数増加にまで抑制することができた(図 7)。

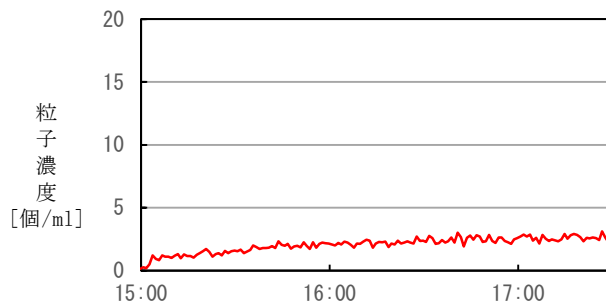


図 7 超純水測定時の粒子濃度推移(対策あり)

### (3) $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子測定方法検討

Eco 入口給水中粒子の粒度分布解析を行うと、 $0.2\mu\text{m}$  以上の粒子が測定できると、全スケールの約 90%を測定可能であることが分かった。

そこで、A 社製の可測粒径  $0.2\sim 2\mu\text{m}$  のセンサを使用し、Eco 入口給水の測定を行った。しかし、同センサは 1 日程度の通水でセル汚損の指標である DC ライト値が上昇し、測定誤差が大きくなることが分かり、実用上支障があるため適用は見送った。なお、 $0.5\mu\text{m}$  から測定できれば、全粒子数の約 65%を測定でき、後述の測定値と手分析値との相関を基にした検量線により、 $0.5\mu\text{m}$  以下の粒子を含めた SS 濃度を算出することが可能となる。

### 3. 本装置概要

#### 3.1 ハードウェア

主要機器構成図を図 8 に、装置前面を図 9 に、装置内部を図 10 に示す。装置内部は 2 段構成としており、下段は主要機器であるサンプル水系統の機器(ダイヤフラムポンプ、粒子センサ、流量計等)を配置し、上段は各種変換器類やスイッチング HUB、電源等を取り付けしている。

発電機出力によりサンプル水の圧力が変動するため、ブロー系統を設けている。圧力低下時にブロー系統よりエアを吸い込まないように、リリーフ弁を取り付けし、逆流を防止している。

粒子センサは測定粒径を 15 区分に設定しており、その粒径毎の粒子数を 1 分間の積算値として出力している。また装置前面にパネル PC を取り付けし、後述の専用ソフトウェアをインストールして各機器を制御している。

使用法は非常にシンプルで、背面コネクタにサンプルホースを接続して通水し、電源を入れるだけで測定可能となる。装置重量は 25kg 程度で容易に移動ができるため、ポータブル装置として使用することも可能である。

本装置は試薬を必要とせず、ウォーミングアップも不要で、操作性やメンテナンス性に優れており、また純水を通水するだけで保管ができるため、非常に実用的な装置となっている。

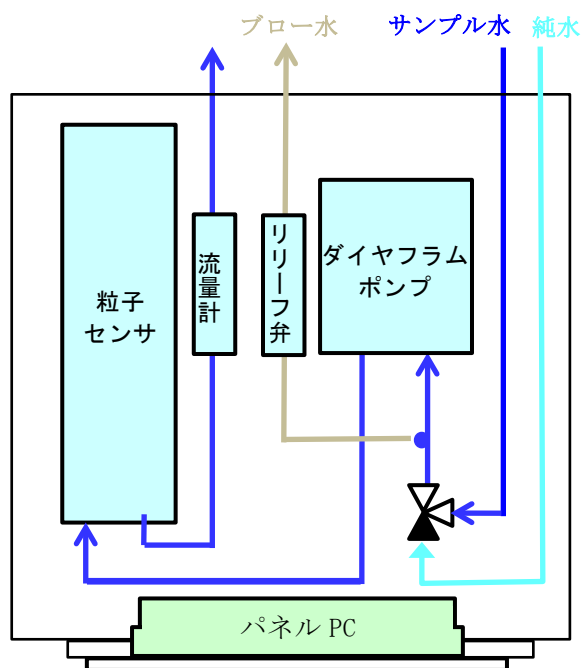


図 8 主要機器構成図(装置下段)



図 9 装置前面

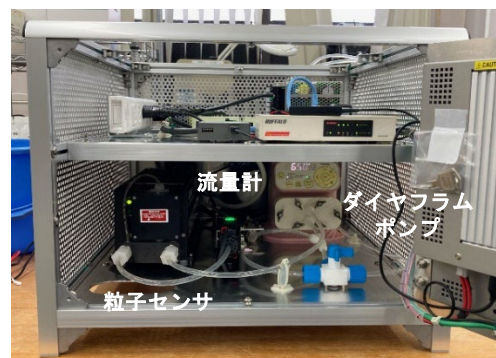


図 10 装置内部

#### 3.2 ソフトウェア

粒子センサや流量計、その他機器類を制御し、各測定値を取得したり、得られた粒径毎の粒子個数と比重、流量より粒径別の粒子濃度を求めた後、検量線により SS 濃度を算出し、そのデータを 1 分毎に出力している。

またトレンドや履歴をグラフ表示する機能や、懸濁物質の累積量を出力する機能(プラント給水量入力時のみ)、各種警報を出力する機能等も持っている(図 11)。



図 11 ソフトウェアメイン画面

## 4. 現地試験

### 4.1 試験概要

石炭火力発電所のプラント水サンプリングラックに本装置を設置し、現地試験を実施した。装置に、サンプリングラックから分岐したボイラ Eco 入口給水を通水し、装置測定値と手分析値を比較した他、連続測定試験を行った(図 12)。



(a) 全体状況



(b) 本装置設置状況  
図 12 現地試験状況

### 4.2 検量線作成

本装置は粒子を真球として体積計算するが、実際の粒子は真球ではなく、また測定下限粒径以下の微粒子も含まれるため、誤差が生じる可能性がある。そこで、算出した濃度が手分析濃度(真値)と一致するように、検量線を作成してスパン調整をする必要がある。

#### (1) 既開発装置の検量線作成方法

既開発装置の検量線を作成するために、装置入口で分岐した手分析ラインより、装置測定と同時刻に該当するプラント水を採取し、その作業を複数回行った後、TPTZ 法等によりそれぞれのサンプルの全鉄濃度を分析している。それらの手分析値

と装置測定値を用いて検量線を作成し、スパン調整をしている。

#### (2) 本装置の検量線作成方法

本装置の検量線を作成するために、JIS K 0102-1:2021 で規定される懸濁物質質量が 2mg 以上になるよう、数  $\text{m}^3$  の試料水をフィルタでろ過し(図 13)、捕集後にフィルタ重量を秤量して SS 濃度を求めている(図 14)。それらの手分析値と装置測定値を用いて検量線を作成し、スパン調整をしている。

分析値と測定値の相関は決定係数で 0.85 となり高い相関が確認でき、現状では、この方法が精度の高い手分析値を得るための唯一の方法だと考えている(図 15)。

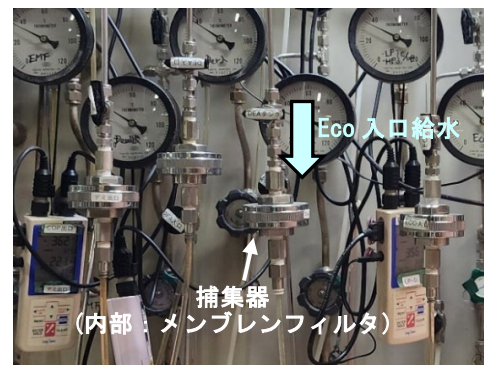


図 13 懸濁物質捕集状況

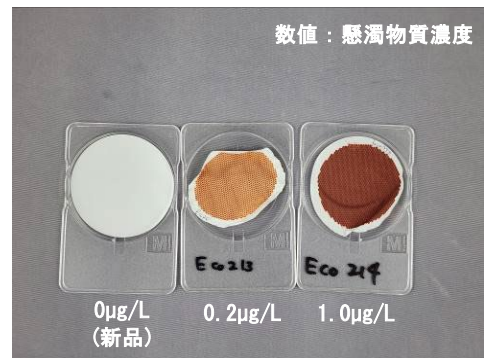


図 14 懸濁物質秤量時のフィルタ

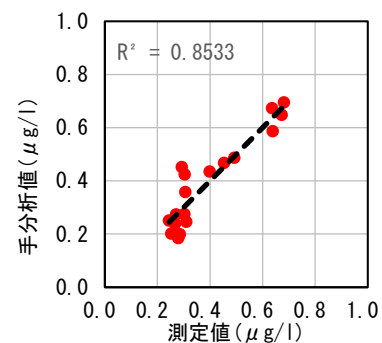


図 15 測定値-手分析値(SS 濃度)の相関

表 3 本装置と既開発装置の特徴比較

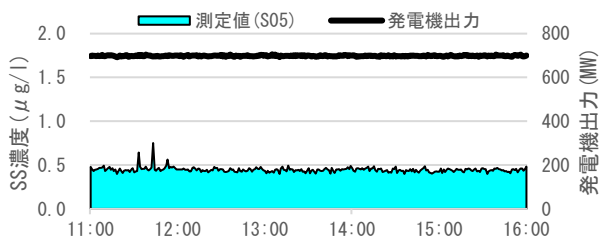
| 項目       | 本装置<br>(特許出願中)                   | 既開発装置<br>(JIS B 8224:2022 附属書 C17)             |
|----------|----------------------------------|------------------------------------------------|
| 用途       | パウダースケール対策のためのボイラ持ち込み懸濁物質濃度の計測など | ボイラ水質管理のためのボイラ起動時における粒子状鉄の計測など                 |
| 測定対象     | ボイラ給水(通常運転中)                     | ボイラ給水(起動中)<br>低圧給水加熱器ドレン他(通常運転中) <sup>※1</sup> |
| 可測粒径     | 0.5～20 $\mu\text{m}$             | 2～100 $\mu\text{m}$                            |
| 測定原理     | 光散乱方式                            | 光遮蔽方式                                          |
| サンプル流量制御 | ダイヤフラムポンプを用いた自動制御                | ヘッドベッセル・装置バルブによる調整                             |
| サンプル圧力調整 | リリーフ弁により、作動圧力以上となればサンプルが系外に排出される | ヘッドベッセルによる調整                                   |
| 検量線の求め方  | フィルタ収集した粒子重量との相関により決定            | JIS B-8224 で定める TPTZ 法等で求めた全鉄量との相関により決定        |

※1 通常運転中の測定はできるが、精度は低い

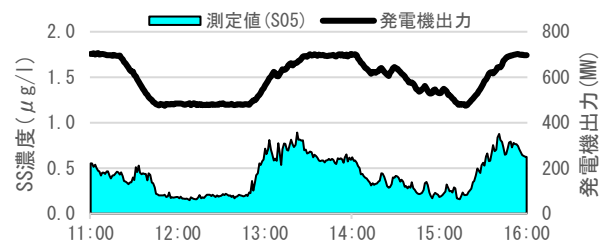
#### 4.3 連続測定試験

連続測定試験のデータより抜粋した測定値を掲載する。定格時は 0.5  $\mu\text{g/L}$  程度でほぼ一定の SS 濃度が、発電機出力変動時は、出力に連動して変化している。これは、プラント系統内の懸濁物質がプラント水の圧力や流量の変化に伴い、プラント水中に流出したためと推測している(図 16)。

保守性に関しては、1 ヶ月程度はメンテナンスフリーでの測定が可能であり、運用上大きな支障はないことが分かった。またセル汚損による測定感度低下時も、10 分程度の簡易なセル洗浄で測定可能な状態となる。



(a) 定格時



(b) 発電機出力変動時

図 16 SS 濃度のトレンド

#### 5. まとめと今後の予定

通常運転時におけるボイラ給水中の SS 濃度をリアルタイムで測定できる装置を開発した。本装置の特徴と既開発装置との比較を表 3 に纏める。本装置は、JIS K 0102-1:2021 に基づく SS 濃度と高い相関関係が確認できており、SS 濃度からボイラに持ち込まれるスケール量の積算値を管理することにより、ボイラ化学洗浄時期の推定にも寄与できる。

現在は特許出願中で、既開発装置と同様に四国計測工業㈱に製造を移管し、販売する予定である。

#### 【謝辞】

本研究は、四国電力(株)火力部殿からの委託を受けて実施したもので、発電所をはじめご協力いただいた関係各位に深謝する。

#### 【参考文献】

- 山地豪, 難波正徳. OTユニットにおけるパウダースケール対策技術の検討(第1報). 四国電力, 四国総合研究所研究期報No.108. 2018/6. p.43-47
- 海稻隆成, 市川幸司, 福島孝典. 粒子計測式水質分析装置の開発. 四国電力, 四国総合研究所研究期報 No.95. 2010/12. p.5-9
- 車 裕輝. 液中粒子数濃度の測定技術と標準に関する調査研究, 産総研計量標準報告 Vol 10, No.2. 2020/2