

### 固定発生源排ガス分析計のサンプリング技術について

#### Gas Sampling Technology for HORIBA Stationary Source Emission Analyzer

堀場製作所(HORIBA)は、1968年の大気汚染防止法の制定に前後して工業用赤外線分析計を産業分野へ供給していた。そして、環境規制が具体的に動き出した頃から事前調査として、この分析計を元に煙道排ガス分析計を開発した。規制が始まると同時に自動車排ガス用一酸化炭素(CO)計で培った量産化技術を活かして煙道排ガスSO<sub>2</sub>分析計を上市し、煙道排ガス分野へ進出した。初期の分析計は、コンパクトで設置が容易だったこと、さらに量産効果が功を奏し低価格が実現できたことで、より多くの客先に導入され、その結果として多岐にわたる稼働現場から多くを学ぶことができた。本稿では、HORIBAの固定発生源排ガス分析計(以下、煙道排ガス分析計という)の歴史をたどりながらサンプリング技術を中心に解説する。

HORIBA had supplied industrial infrared analyzers to the industrial field before and after the enactment of the Air Pollution Control Law in 1968. The stack gas analyzer was developed based on this infrared analyzer as a preliminary survey when the environmental regulations began to take effect. At the same time as the regulation started, HORIBA launched the sulfur dioxide SO<sub>2</sub> analyzer for stack gas, utilizing the mass production technology cultivated with the carbon monoxide (CO) analyzer for automobile exhaust gas, and entered the stack gas analysis field. The early analyzers were compact, easy to install, and inexpensive by our mass production effect, they were introduced to more customers, and as a result, more I was able to learn on customers' site. In this article, I will focus on sampling technology while following the history of HORIBA's stack analyzers for stationary emission.

#### はじめに

堀場製作所(HORIBA)は、1968年の大気汚染防止法の制定に前後して工業用赤外線分析計(型式EIA-1A)を産業分野へ供給していた。そして、環境規制が具体的に動き出した頃から事前調査として、この分析計を元に煙道排ガス分析計(型式ESDA-1)を開発し、ユーザーとともに排ガス中の二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)濃度測定についての調査を行うとともに、社内ではSO<sub>2</sub>ガスの溶解度損失の試験を行ってきた。規制が始まると同時に自動車排ガス用一酸化炭素(CO)計で培った量産化技術を活かして煙道排ガスSO<sub>2</sub>分析計(型式ESDA-200)を上市し、煙道排ガス分野へ進出した。初期の分析計は、コンパクトで設置が容易だったこと、さらに量産効果が功を奏し低価格が実現できたことで、より多くの客先に導入され、その結果として多岐にわたる稼働現場から多くを学ぶことができた。例えば、環境規制に定められた煙道排ガス中の硫酸化物濃度(以下、SO<sub>x</sub>)の測定は、JIS K 0103による化学分析方法が基準になっていたが、SO<sub>2</sub>計の測定値が化学分析法と比較して低い場合には、分析計本体というよりもサンプリング側に起

秋山 重之

AKIYAMA Shigeyuki

因するところが多くあった(化学分析法の測定対象はSO<sub>x</sub>であるが、分析計ではSO<sub>2</sub>と異なる)。その後の環境規制の強化や拡大に加え、燃料、燃焼設備及び排ガス処理装置などの多様化に伴い排ガス性状も複雑になった。さらに計測対象もSO<sub>2</sub>以外に複数成分の同時計測や高感度化計測が要求されるようになってきた。

本稿では、HORIBA煙道排ガス分析計の歴史をたどりながらサンプリング技術を中心に解説する。特に、排ガス測定のサンプリング技術であるSO<sub>2</sub>の溶解度損失の実態調査とその対策、分析計の安定計測のための妨害成分除去用スクラバ\*1や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>、NO及びNO<sub>2</sub>の含量)測定用触媒、流量の安定化を図るサンプリング部品の開発について紹介する。

\*1：スクラバ：有害ガスを吸着、水洗、薬液中和処理して大気に放出する装置

## 排ガス計測ニーズの始まり

1960年代、日本経済は本格的な高度成長期に入り、特に重化学工業の発展で、SO<sub>x</sub>による大気汚染が進行し、都市周辺やコンビナート地域を対象とした大気汚染防止法による「硫黄酸化物に係る総量規制基準」が導入されたことで、ばい煙発生施設からの排ガスを計測するための分析計のニーズが高まった。

ばい煙発生施設としては、火力発電設備、工場ボイラー、廃棄物焼却炉、ガラス溶融炉、鉄鋼プロセス、硫酸プラントなどがあり、規模の大小含めるとその種類は多岐にわたる。計測対象として、硫黄酸化物規制に続いて窒素酸化物規制も始まりNO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>計が、さらにはダイオキシン類対策特別措置法によりCO計が追加された。以来、HORIBAの煙道排ガス分析計はENDAシリーズとして、環境規制に対応すべく技術の開発により改良を重ねてきた。Table 1に環境規制とHORIBAの分析計技術の歩みを示す。

Table 1 環境規制(主要燃料含む)と分析計技術の歩み

年代	1960~	1970~	1980~	1990~	2000~
環境規制と燃料	ばい煙規制法制定(硫黄酸化物総量規制)、重油・石炭	窒素酸化物NO <sub>x</sub> 総量規制、脱硫・脱硝装置増設	ダイオキシン類対策特別措置法、LNG燃料、廃棄物焼却炉	環境基本法 燃料の多様化	自動車NO <sub>x</sub> ・PM法 大気微小粒子基準
排ガス分析計	ESDA-1 ESDA-200	ENDA-800 ENDA-100	ENDA-900 ENDA-1000	ENDA-2000 ENDA-600	ENDA-5000 ENDA-9000
分析計技術改良点・ポイント、( )は、下線で示した分析計流量を示す	SO <sub>2</sub> 計、干渉フィルタ、検出器SO <sub>2</sub> ガス封入、ミストキャッチャー開発、電磁式ポンプを開発 (0.5 L/min)	SO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> /O <sub>2</sub> 計 干渉補正検出器、NO <sub>x</sub> コンバータ、NH <sub>3</sub> スクラバ開発、定圧バブラ定流量化方式 (1.5 L/min)	SO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> /O <sub>2</sub> /CO計 クロスフロー方式開発 高感度化時代、定圧バブラ定流量化方式 (1.5~2.0 L/min)	←、シングルセル複数検出器開発 自社製電子冷却器開発 (0.8 L/min)	←、Push/Pull方式全機種採用、3系列電子冷却器ハロゲンスクラバを開発 (0.6 L/min)

## 初代SO<sub>2</sub>分析計から学んだこと

### 排ガス中硫酸ミスト(以下SO<sub>3</sub>ミスト)の発見

初代SO<sub>2</sub>分析計を全国の市場に出荷したが、納入後1~2ヶ月経過するとゼロ点が安定しない、測定セルが汚れるなど各地から同様のクレームが入り始めた。中には複数台の点検で毎日のようにメンテナンス作業が欠かせないというユーザからは現地調査の要請が来た。原因がわからないまま、まずは現状把握が大切と決心し装置をご使用の工場を訪問した。

(SO<sub>3</sub>ミストによるサンプルセルの腐食を発見)

顧客から分析計の稼働状況の報告を受け、分析計を点検したところ、いずれも流量計のテーパ管が濡れている、2次フィルタの円筒ろ紙が破損している、サンプルセルが汚れていることがわかった。特にドリフトが大きい分析計の2次フィルタケースには粘性のある液体が付着しており、調べると強い酸性物質であることが分かった。このことから、排ガス中のSO<sub>3</sub>ミストが分析計内に流入したためサンプルセルが腐食していると判断した。

(実装現場でのSO<sub>3</sub>ミスト除去材の開発)

ここで発見したSO<sub>3</sub>ミストは、サブμmサイズの硫酸の液滴で試料ガス(気体)中に浮遊し、電子冷却器および微細なろ紙を通過してしまう。このような性質を持つSO<sub>3</sub>ミストを捕捉し除去する方法として慣性力を利用してガスの流れる方向に急速に方向転換が可能な多孔質物質の応用を検討した。具体的にはSO<sub>2</sub>ガス吸着の少ない無機多孔質材または繊維状部材にターゲットを絞った。

最初の検討素材として、①グラスウール、②セラミックウール、③化学繊維を、容量250 mlカラムに充填したものをドレインセパレータ(サンプルガス中の水分を分離するもの)の後段に設置し、順次ドリフトの低減効果を調べた。設置後2~4日間は性能が安定しゼロ点を示したが、その後は再びドリフトが発生してしまった。各素材を観察すると、いずれも表面に水分が付着し濡れ現象が認められた。

(疎水性素材がSO<sub>3</sub>ミスト除去に効果がある)

次に初回の結果を参考にして、疎水性を持つ多孔質素材(パーライト粒子)を選び同様の試験を行った。その結果、1ヶ月間継続してドリフトが減り、安定した測定状態(カタログ仕様であるゼロドリフト±2%FS/week)をほぼ実現できることを確認し、表面へ水分が付着しにくい疎水性素材がSO<sub>3</sub>ミスト除去に効果があることが分かった。

### アンモニア(以下NH<sub>3</sub>)共存時のSO<sub>2</sub>分析計の指示誤差が大きい

煙道排ガスSO<sub>2</sub>分析計ESDA-200が納入先で安定稼働に入った頃、重油ボイラー排ガスの煙突入口SO<sub>2</sub>分析計の指示値が化学分析法に比べて低すぎる(化学分析法よりも約20~30%低い)との指摘があった。現地調査の結果、ボイラー排ガスへのNH<sub>3</sub>注入と同期してSO<sub>2</sub>計の指示値が大きく変動してしまうことが判明した。

多くの重油ボイラーは高温燃焼のためSO<sub>3</sub>が発生し、エアヒータ(GGH)や電気集じん機(EP)の腐食や性能劣化の原因になるため、Figure 1に示すように、乾式EPおよびGGHの前段にNH<sub>3</sub>を注入してSO<sub>3</sub>濃度を減少させていた<sup>[1]</sup>。

原因を調べると、NH<sub>3</sub>が加熱配管出口でSO<sub>2</sub>と中和反応を起こしていることがわかった(Table 2, 式(20))。これが契機となりNH<sub>3</sub>スクラバを早期に開発することが必要になった。

### 燃焼排ガスとサンプリングの化学

SO<sub>2</sub>分析計の出荷先での排ガス中にSO<sub>3</sub>ミストの発見、排ガスプラントへの人為的NH<sub>3</sub>注入によるSO<sub>2</sub>計の指示値の異常等、過去に知りえなかった排ガス性状に関する情報が多く得られた。これは各設備からの排ガス性状が一樣ではなく、燃料やボイラー燃焼方式及び排ガス処理装置の設置で複雑化

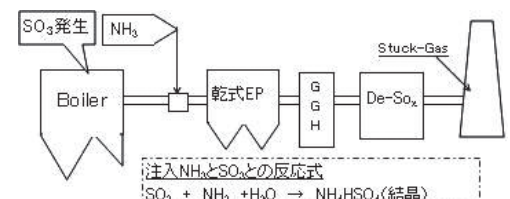


Figure 1 NH<sub>3</sub>注入と排ガスフロー

するため、その対策として、排ガス測定現場情報、例えばボイラー出口から煙突入口までの排ガス成分の物理化学的性質(特にTable 3に示す溶解度特性)や化学反応についてさらに理解を深める必要があると考えた。Table 2にまとめた排ガス成分の燃焼およびサンプリング時の化学反応例を参照いただきたい。

Table 2 排ガス成分の燃焼時及びサンプリング時の化学反応

燃料と成分元素	燃焼時の排ガス成分の反応性 (温度150°C~350°C, 水分10~15%, CO <sub>2</sub> 約10%, 残N <sub>2</sub> )		試料採取時、凝縮水との反応性 ( )内は水溶液のpHを示す		備考: ガス分析計の影響と課題事項
	反応式	反応番号	反応式	反応番号	
燃料: 重油, 石炭, LNG(液化天然ガス), ごみ焼却, バイオマス  成分元素: C, H, O, S, N, Cl	$C + O_2 \rightarrow CO_2, CO$	(1)	$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	(13) (5.4)	分析計の干渉影響
	$H + O_2 \rightarrow H_2O$	(2)	$H_2O(気体) \rightarrow H_2O(液体)$	(14) (7.0)	NDIR法干渉影響
	$N(N_2) + O_2 \rightarrow NO, NO_2$	(3)	$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$	(15) (<1)	NO <sub>x</sub> コンバータ
	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	(4)	$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	(16) (1.5)	溶解損失
	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	(5)	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	(17) (<1)	腐蝕性ガス
	$Cl + O_2 \rightarrow Cl_2, HCl$	(6)	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$	(18) (<1)	腐蝕性ガス
	$NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$	(7)	←	(19) (4.5)	結晶化配管系閉塞
	$NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_3$	(8)	←	(20) (4.2)	SO <sub>2</sub> 測定誤差

Table 3 SO<sub>2</sub>他排ガス成分の溶解度とその特性

排ガスの主な化学成分	純ガスの各温度における溶解度と特性 [kg/100 kgH <sub>2</sub> O]		
	5°C	40°C	5°C/40°C比率
二酸化硫黄 SO <sub>2</sub>	19.3	5.11	3.78
炭酸ガス CO <sub>2</sub>	0.277	0.097	2.86
一酸化炭素 NO	0.009	0.006	1.39
二酸化炭素 NO <sub>2</sub>	—	—	—
アンモニア NH <sub>3</sub>	77.5	30.7	2.52

### SO<sub>2</sub>計測における溶解度損失とその対策

排ガス中SO<sub>2</sub>計測において、サンプリング系のSO<sub>2</sub>溶解度損失は計測精度上無視できないとの疑念を持たれたことがあった。Table 3に示すようにSO<sub>2</sub>溶解度の温度依存性が大きいこともその理由の一つである。1960年代に入り、煙道排ガス測定におけるSO<sub>2</sub>の水への溶解度損失について実態調査を行った。当時、SO<sub>2</sub>低濃度域の溶解度に関する技術資料は殆ど見当たらず、SO<sub>2</sub>標準ガスを用いて基礎実験を行った。

実験データ(Figure 2の点線部分)において、CRITICAL TABLE値を外挿したデータとの関連性を調べると、約1.5倍となりSO<sub>2</sub>低濃度域の溶解度が増大する傾向にあることが分かった<sup>[2]</sup>。

次にSO<sub>2</sub>溶解度損失発生のメカニズムを理解するため、SO<sub>2</sub>溶解度の温度の影響を調べた。Figure 3に示すようにSO<sub>2</sub>溶解度の温度依存性が大きく、また水の飽和水蒸気圧曲線とは互いに温度に対して非対称であることが分かる<sup>[2]</sup>。この関係を実際のサンプリングの水分除去過程に適用して考えると、急激にサンプルガスの温度を下げて冷却するのではなく、段階的に温度を下げることでSO<sub>2</sub>の溶解度損失を低減することができることが分かる。

従来技術と3段階冷却除湿法について、実際の製品における水分除去フロー図、および、SO<sub>2</sub>溶解度損失データの比較をFigure 4に示す<sup>[3]</sup>。従来法に比べ3段階冷却除湿法の方が、より溶解度損失が低減している様子が見られる。

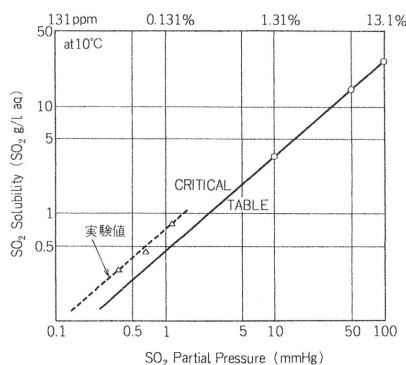


Figure 2 低濃度SO<sub>2</sub>溶解度

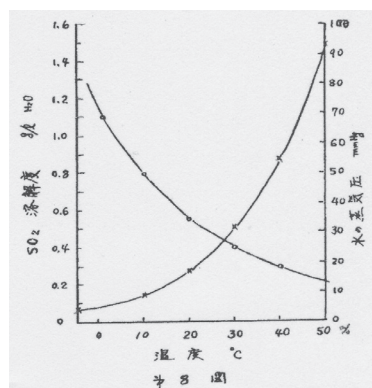


Figure 3 SO<sub>2</sub>溶解度と水蒸気圧の温度影響

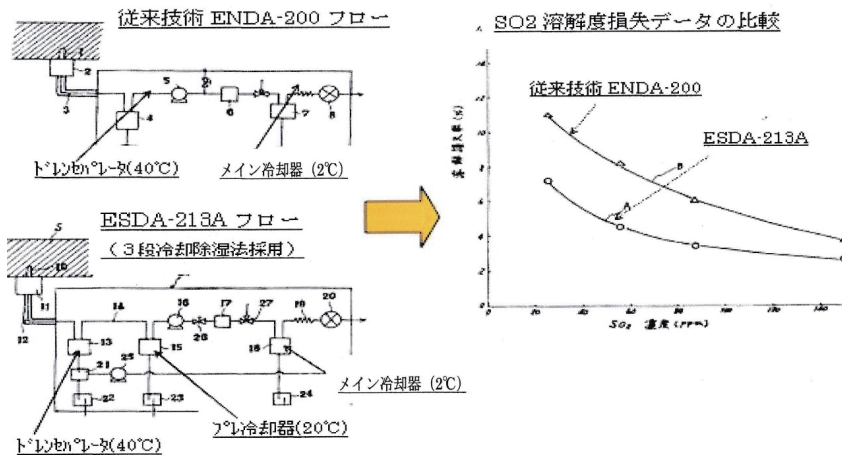


Figure 4 ESDA-213AとENDA-200のSO<sub>2</sub>溶解度損失

## 分析計を支えるサンプリング技術の開発経緯

### ガスサンプリング技術の役割

分析計技術の目的は、顧客の要求(購買)仕様を満足する測定装置を提供することである。しかしながら、現実には排ガス性状は、顧客毎で燃料や排ガス設備および採取点位置により異なるため最適なサンプリング技術を構成する必要がある。

### 環境規制強化とガス分析計技術の進歩

現在販売しているENDAシリーズは、初号機から数えて第5世代目になる。環境規制強化に伴いガス分析計は測定項目を1成分から5成分に増加し、分析計に必要な流量は成分数に比例して、0.5 L/min (1成分)~1.5 L/min (3成分)~2.0 L/min (4成分)まで増加した(**Table 1**)。一方で、NDIR法ガス分析計の光学系の改良(一つの光源と測定セルで複数成分が測定可能な光学系構成を考案)を行うことで、測定項目を5成分(酸素計含む)に増やしても流量を0.6 L/minにまで低減することができた。この技術によりサンプリング系のコンパクト化が実現できた。ENDA-5000のサンプリングシステムを**Figure 5**に示す。

## 自社開発と運用管理

製品の主要部品については、自社開発の大切さを多くの先輩たちから学んだ。特に、分析部品やサンプリング系部品は、排ガス測定特有の要求性能があるため、改良や独自工夫を加えることで自社の製品技術の強みになることが多々あった。排ガス測定のサンプリング系部品、特に駆動部品としてのポンプおよび電子冷却器は、重要部品としての性能仕様や耐久性を実現するため自社開発を余儀なくされた。

### 駆動部品

サンプリングポンプは、煙道排ガス計において腐蝕性ガスや水分を含むサンプルガスを吸引するポンプで、流量の安定性および耐久性が要求される。従来のサンプリングポンプには、モータ駆動ダイヤフラム式ポンプが多く用いられてきたが大型で重いことから、小型で軽い2ヘッド電磁式ポンプを開発した。このポンプは、**Figure 6**に示すようにENDA-5000の構成部品として採用されている。

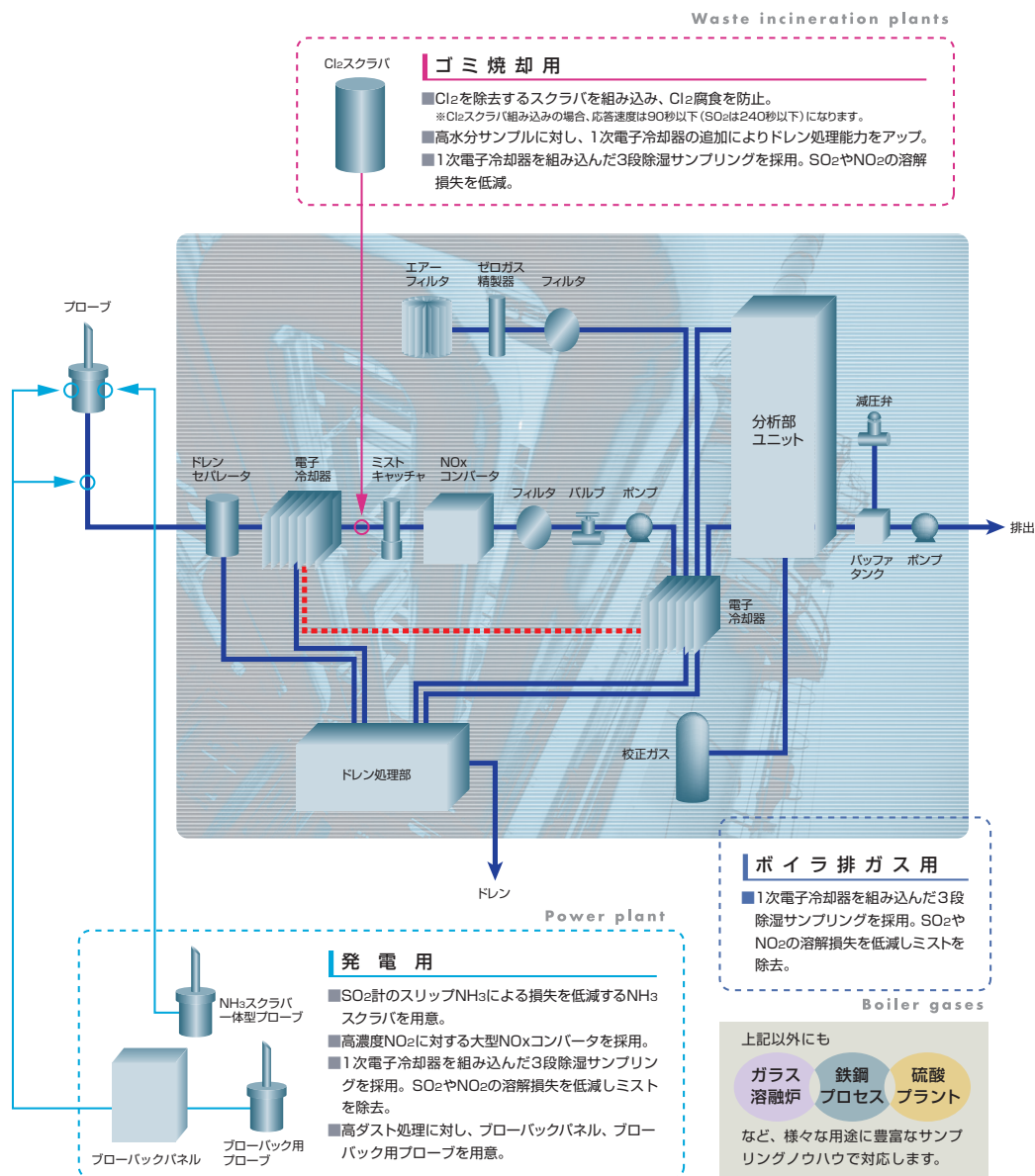


Figure 5 ENDA-5000サンプリングシステム

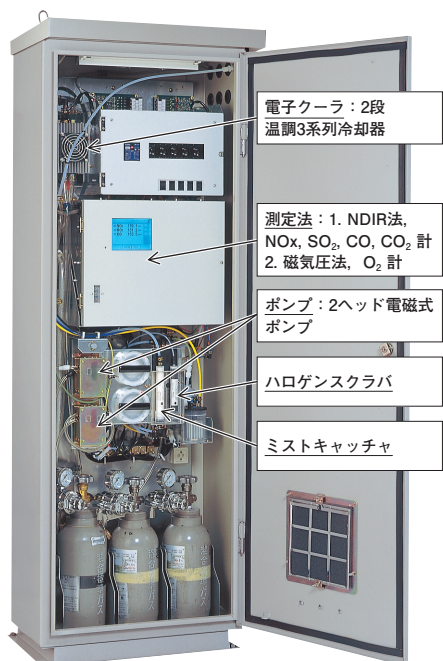


Figure 6 ENDA-5000 構成

### 電子冷却器

一方、電子冷却器の課題は、HORIBAオリジナル技術であるクロスフロー方式(サンプルガスと基準ガスを一定周期で交互に切り替えてサンプルセルに導入する方式で、長期安定性に優れる)に要求されるサンプルガスと基準ガスの2系列ガスの同時冷却除湿(5℃設定)を行うことであった。さらにSO<sub>2</sub>溶解度損失を軽減した3段冷却除湿法を適用するため、2段階の温度調節機能(前処理として15~20℃設定)が要求された。

従来技術では設定温度が異なる2台の電子冷却器を使用していたが、ENDA-5000のサンプリングユニットでは、軽量化と省スペース化を目指してFigure 5中の破線で結ばれた2台の電子冷却器を1台に集約した。また、1枚のサーモモジュールで異なる温度設定が可能な構造設計を行うことで、省エネ、省資源、コンパクト化を実現し、環境用分析計の構成部品にふさわしいユニット部品となった。

### NO<sub>2</sub>をNOに還元するNO<sub>x</sub>コンバータ触媒




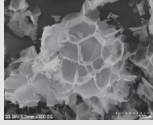




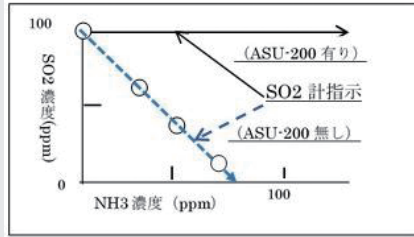


1970年初期, NO<sub>x</sub>計に用いるNO<sub>x</sub>コンバータには, カーボン系触媒(高純度グラッシーカーボンやグラファイト系)が350℃以上で用いられていたが, 共存するNH<sub>3</sub>の一部が酸化され窒素酸化物になるため測定誤差の原因になっていた。筆者らは, 1970年代に脱硝装置が増えつつある状況下でNO<sub>x</sub>計の測定精度を確保するため, いち早く低温型NO<sub>x</sub>コンバータの開発に着手した。触媒基材には活性炭を用いて, モリブデン(Mo)塩を担持させた後に不燃処理を行うことで高効率化と長寿命化を実現した。Figure 7にNO<sub>x</sub>コンバータ本体とNO<sub>x</sub>コンバータ効率を示す。

本触媒は, 低温動作でかつコンバータ効率に優れていたため, 本用途であるNDIR法によるNO<sub>x</sub>計の他に, 化学発光法(CLD法)を原理とする大気汚染監視用NO<sub>x</sub>計(型式APNA-300シリーズ), ポータブルガス分析計(型式PG-200シリーズ)および自動車排ガス分析計(型式MEXAシリーズ)等多くの分析計に用いられている。

### スクラバ類とその運用管理

一般の排ガス施設は, 燃料や燃焼設備の種類, 環境保全設備などにより, 排ガス性状が異なるため, 特定の有害物質を除去する専用スクラバを設置する必要がある。以下に示す3種類のスクラバは, 排ガス分析計の用途毎に選定して用いられる(Table 4参照)。カラムの型式選定は, SO<sub>3</sub>濃度, 流量, 寿命期間を基準に使い分けしている。開発当初は, いずれのスクラバも容量250 mlの大型カラムのみであったが, 製品担当者らの発案でモデルチェンジや使用条件の違い, ユーザ要求仕様に合わせて種々のサイズのカラムが自然発生的に製品化されてきた。

Table 4 スクラバ類の型式一覧

スクラバ名称, 使用目的, 型式の種類等	動作原理について
<p>1. ミストキャッチャ</p> <p>目的: 重油・石炭燃焼, 廃棄物焼却炉 他全用途</p> <p>3型式</p> <p>[MC-025](常温) </p> <p>[MC-050](常温) </p> <p>[MC-3030](常温) </p>	<p>ミスト除去原理; 素材のSEM写真(上)を示す。無機多孔質物質の微細網目構造にSO<sub>3</sub>ミストの衝突現象を利用して, 除去・捕集する。この素材は, 水分に対して撥水性である。(写真下)</p>  
<p>2. NH<sub>3</sub>スクラバ</p> <p>目的: 脱硝装置出口 高硫黄重油排ガス</p> <p>3型式</p> <p>NSU-025](室温) </p> <p>NSU-050](室温) </p> <p>ASU-200](90℃) </p>	<p>NH<sub>3</sub>除去原理: 不揮発性酸とNH<sub>3</sub>の中和反応</p> 
<p>3. ハロゲンスクラバ</p> <p>目的: 廃棄物焼却炉, バイオマス, 2型式: HS-050(室温), HS-3030(室温),</p> <p>(上)「実装中のHS-050 及びHS-3030」(垂直使用) </p>	<p>ハロゲンガス除去原理: 銀塩及びウール状金属線材とハロゲンガスの腐食性反応(写真HS-050)</p> <p>1. 銀塩コーティングゾーンが黒色化, 2. ウール状金属線変色</p> 

ミストキャッチャ: 排ガス中SO<sub>3</sub>ミストを除去しゼロドリフトやセル腐蝕を防止するミストキャッチャ(MCシリーズ)を開発した。  
 NH<sub>3</sub>スクラバ: 排ガスへのNH<sub>3</sub>注入により, 重油ボイラー排ガスおよび脱硝設備のいずれの場合もSO<sub>2</sub>測定精度に誤差を生じるので, 完全にNH<sub>3</sub>を除去できるNH<sub>3</sub>スクラバ(ASUシリーズ)の開発を行った。  
 ハロゲンスクラバ: 廃棄物焼却炉およびガラス熔融炉排ガス用途にハロゲンスクラバ(HSシリーズ)を開発した。現状では廃棄物焼却炉用途の全出荷製品に採用することで, 納入後のハロゲン化合物の検知および除去剤として用いられている。

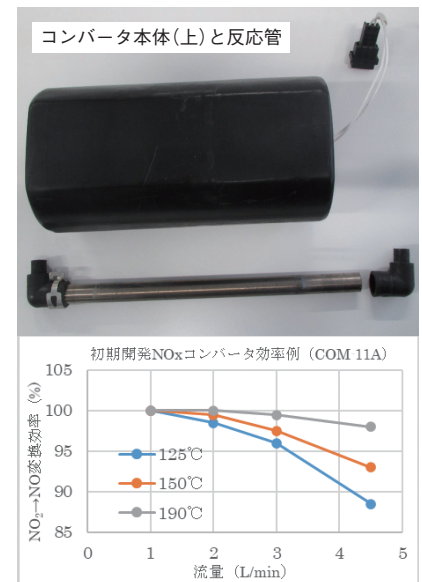


Figure 7 初期開発NO<sub>x</sub>コンバータ本体とその効率例

## おわりに

本稿では、煙道排ガス分析計の歴史について、初期のSO<sub>2</sub>分析計の開発から製品立上げ、さらに次期後継機種改良に伴うサンプリング技術とその構成部品について述べてきた。これら分析計技術やサンプリング系主要部品は、排ガス測定分野であるがゆえに独自のものづくりの考えが活かされている。特に、多成分計測でありながら検出原理に全て赤外線分析、クロスフロー方式に集約できたことで、サンプリング系が簡略化でき、ユーザの保守点検の容易さにつながったと言える。

高い山に登る時、登山道は幾通りもあるように、排ガス分析計やプロセスガス分析計の開発も顧客仕様や分析計技術がその機会ごとに異なり常に正解の一つではないと思う。筆者のコラムが、今後のガス分析計開発に携わる若い技術者やガスを扱う研究者の考えのヒントや道しるべとなれば幸いである。

\* 編集局注：本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

### 参考文献

- [1] 三菱重工業技報, Vol.49, No.4(2012)
- [2] 特公昭52-4957(1968年出願)
- [3] 特公昭56-25971(1976年出願)



### 秋山 重之

AKIYAMA Shigeyuki

2019年12月まで 株式会社 堀場製作所 開発部門勤務

Former affiliation: Development Section of HORIBA, Ltd.