

直挿式レーザー塩化水素計 TX-100

Tunable Laser Gas Analyzer TX-100

井戸 琢也

Takuya IDO

近年、レーザーガス分析計は清掃工場や石油化学プラントなど、様々なプロセスへの導入が進んでいる。その理由は、計測時にガスのサンプリングを必要としないため、その応答性能を活かしたプラントの高効率運転が可能となるためである。しかしながら、すでに広く使われている、クロスダクト方式のレーザーガス分析計は設置場所に制約があるだけでなく、分析計の校正時に煙道から分析計を取り外す煩雑な作業が必要になるなど、導入に際して様々な課題がある。その状況に対し、弊社はこれらの課題を解決出来るプローブ方式の光学系を採用した、直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」を国内で初めて実現した^{*1}。本稿においてはその開発した装置の原理、特徴ならびに清掃工場での測定例を紹介する。

*1：2018年8月自社調べ

In recent years, laser gas analyzers have been introduced into various processes such as incineration plants and petrochemical plants. Since laser gas analyzers do not require the troublesome process of gas-sampling at the time of measurement, it enabled the plant to operate with high efficiency by taking advantage of the response performance. Although the cross-duct type laser gas analyzer is already widely used, there are several issues surrounding the introduction of this device. Not only does it have a restricted place of installation, but it also requires complicated operations such as having to remove the analyzer from the flue when calibrating it. As a response to these circumstances, our company has succeeded in creating the “TY-100”, which is the first ever direct-insertion laser hydrogen chloride analyzer in Japan^{*2} to use a probe type optical system to overcome the prior issues. This paper will feature the principles, aspects, and examples of measurements at incineration plants of our latest device.

*2：in-company investigation in August 2018

はじめに

清掃工場などにおいて、塩化水素(HCl)計測には従来からサンプリング式のイオン電極法の分析計が用いられてきたが、近年、レーザー方式の適応が進んでいる^[1-3]。その理由は、計測時にガスのサンプリングを必要としないため、その応答性能を活かしたプラントの高効率運転が可能となるためである。加えて、ノンサンプリング計測のため、排ガスのサンプリングを行うポンプなどの前処理部品のメンテナンスならびにこれらの交換費用削減によるトータルランニングコスト低減などが実現出来るからである^[4,5]。本稿では、レー

ザ計測法の概要、弊社独自の校正方法ならびに装置構成について紹介する。また、清掃工場において、塩化水素計測に関しては、レーザー方式とイオン電極法との比較試験ならびに水分に関しては、レーザー方式と静電容量式の比較試験を実施したので、測定例を紹介する。

測定原理および光学系

直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」は、先に述べたように、煙道にレーザー光を直接照射して計測する*In situ*タイプの分析計で、測定原理には、レーザー吸収分光(TLAS：Tunable

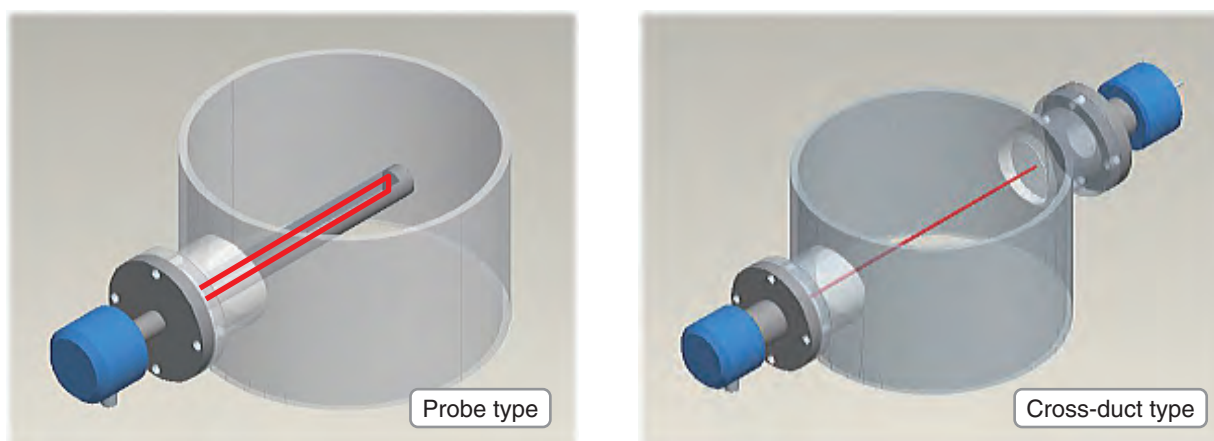


Figure 1 Comparison of probe type and cross duct type.

Laser Absorption Spectroscopy)法を用いている^[6]。この分光計測法は、半導体レーザー(LD: Laser Diode)や量子カスケードレーザー(QCL: Quantum Cascade Laser)などを光源とした計測法の総称で、煙道排ガス測定においては、直接吸収(Direct Absorption)法ならびに波長変調分光(Wavelength Modulation Spectroscopy)法などが主に用いられる。

次に、煙道での計測に際しては、煙道の両側に投光器(レーザー)、受光器(検出器)を設置する、クロスダクト方式の光学系と、弊社が今回採用した、投光器、受光器を同一側に設置するプローブ方式の光学系とがある。Figure 1にその概要図を示す。クロスダクト方式の特徴は、煙道内に設置物がなく分析計が排ガスに接触しないため、排ガス温度が高い条件ならびに腐食条件などに強い。特に、燃烧炉における制御用として酸素(O₂)や一酸化炭素(CO)などを計測する装置として適応が進んでいる。欠点としては、分析計の光軸が煙道の状態に依存するため、プラントの運転状況によっては、煙道の膨張や振動などにより、光軸が影響を受けて計測値が不安定になりやすい。

一方、弊社が採用したプローブ方式は光軸をプローブで保持することが可能なため、クロスダクト方式では影響の出やすい、煙道の温度変化ならびに圧力変動などによる膨張などによる変動影響は受けない事が特徴である。また、煙道壁が振動した場合においても、光軸をプローブによって保持しているためその影響は受けにくい。また、プラントの煙道直径が小さい場合、プローブ方式の光学系は反射型の光学系のため、クロスダクト方式に比べて光路長を長く取ることが可能である。したがって、煙道が細い場合は、プローブ方式の光学系の方が有利になる。欠点としては、設置条件がプローブの耐熱性能に依存するため、燃烧炉含め400℃以上の条件に設置する場合は注意が必要である。

弊社では、アプリケーションに合わせて、使用する光源の種類、計測法ならびに光学系を最適化して使用している。

今回ご紹介するレーザー塩化水素計に関しては、その市場要求に合わせて、プローブ方式の光学系を採用した。

装置構成

Figure 2に装置外観写真およびFigure 3に装置全体のシステム構成の例を示す。装置は煙道に挿入するプローブ部分と、煙道外に設置する校正用コーナーキューブプリズム(CCP: Corner Cube Prism)ユニット、校正セルおよび分析計ユニットから構成されている。また、プローブ方式の光学系採用により、設置時には片側からのアクセスで設置およびメンテナンスが可能となった。これにより、従来からのイオン電極法を用いたサンプリング方式の分析計との交換導入を容易にただだけでなく、クロスダクト方式の課題であった、煙道対向側へのフランジの設置やメンテナンス用の足場の追加設置などの工事費用を削減できる。

全体のシステム構成は、前に述べた分析計部分に加え、オプションとして、光学系を保護するエアパージを制御するパージユニット(24 V電源内蔵可能)を選択できる。分析計の操作は、タッチパネル式のHMI(Human Machine



Figure 2 Appearance photograph of TX-100.

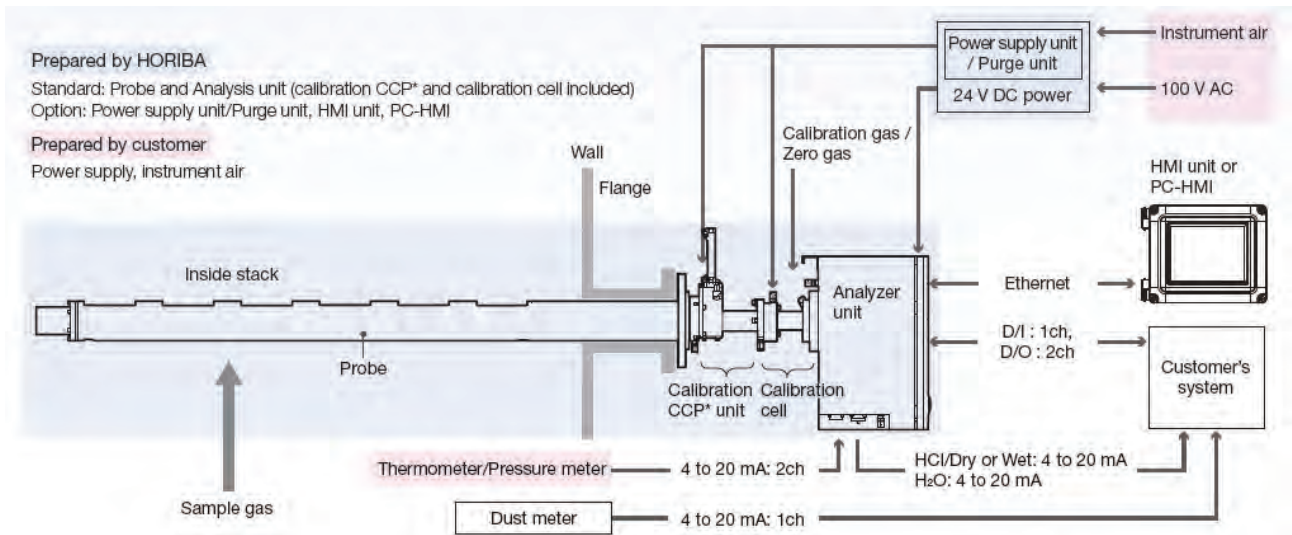


Figure 3 Example of the overall system configuration.

Interface)ユニットもしくはWindowsパソコンで同様の操作が可能で、PC HMIをご要望に合わせて選択できる。そして、HMIは濃度表示、校正や設定などの分析計の操作だけでなく、取得データのトレンド表示なども可能である。

また、プロセスガスの温度、圧力変化が大きくリアルタイム補正が必要な場合は温度計、圧力計の4-20 mA出力を接続することでリアルタイム補正ができる構成となっている。

TX-100独自の校正機構^[7]

TX-100はプローブ方式の光学系採用により、光源のレーザーおよび検出器を同一の分析計ケースに配置することができる。煙道の排ガスを連続的に計測する際、レーザー光を分析計ユニットから煙道内に照射し、プローブ先端に設置しているCCPで反射させ、その透過光の変化から濃度測定を行っている。このCCPは入射した光を同方向へ正確に反射することが出来る全反射タイプのプリズムである。したがって、安定した信号を連続して得ることが出来る。

次に、ガス校正に関して、弊社独自の校正機構を開発した。その校正機構の概念図をFigure 4に示す。構成としては、煙道の先端に設置したCCPと同じCCPを光路に挿抜して、光を操作できるようになっている。動作としては、通常測定時において、Figure 4aに示すようにCCPが光路から外れて、レーザー光は煙道内に照射され、プローブ先端のCCPにて反射し、連続して煙道内の排ガスを計測する。また、Figure 4bに示すように定期的にCCPを光路上に挿入しゼロ点チェックを行っている。この事により、環境影響などの外的な変動影響などをキャンセルして高精度な連続計測を実現している。また、Figure 4cに示すように、校正時にはCCPを光路に挿入した状態でゼロ点校正を実施し、その後、校正セルにスパンガスを流すことによってガス校正することができる。この機構を活用することにより、煙道から

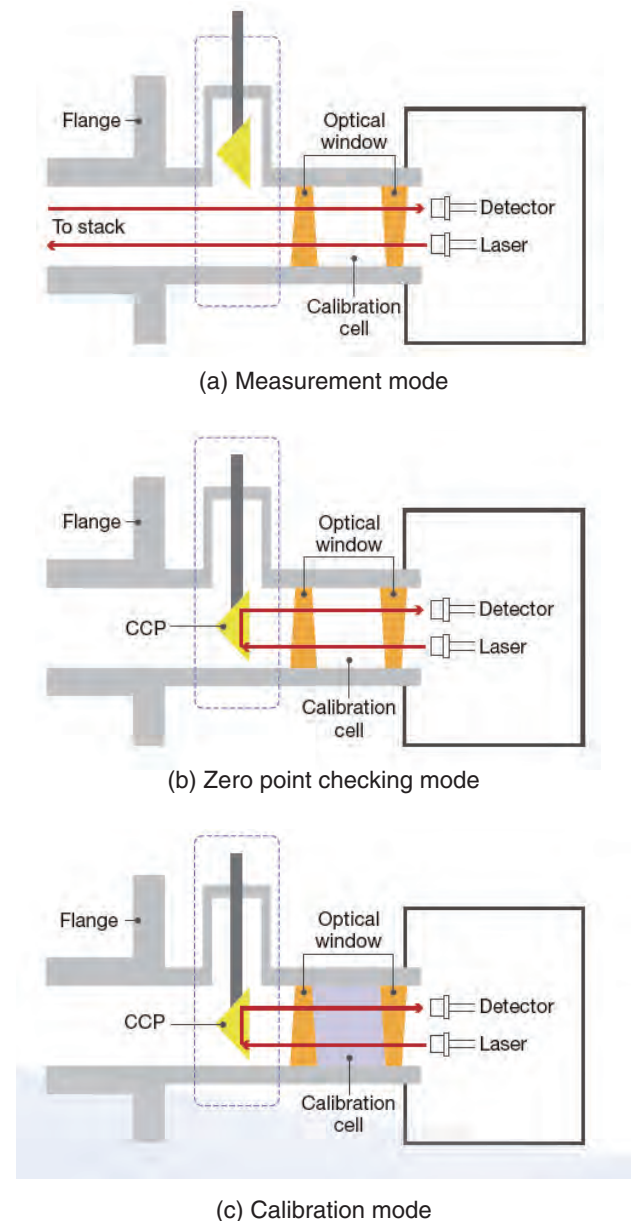


Figure 4 Calibration system.
 (a) Measurement mode
 (b) Zero point checking mode
 (c) Calibration mode

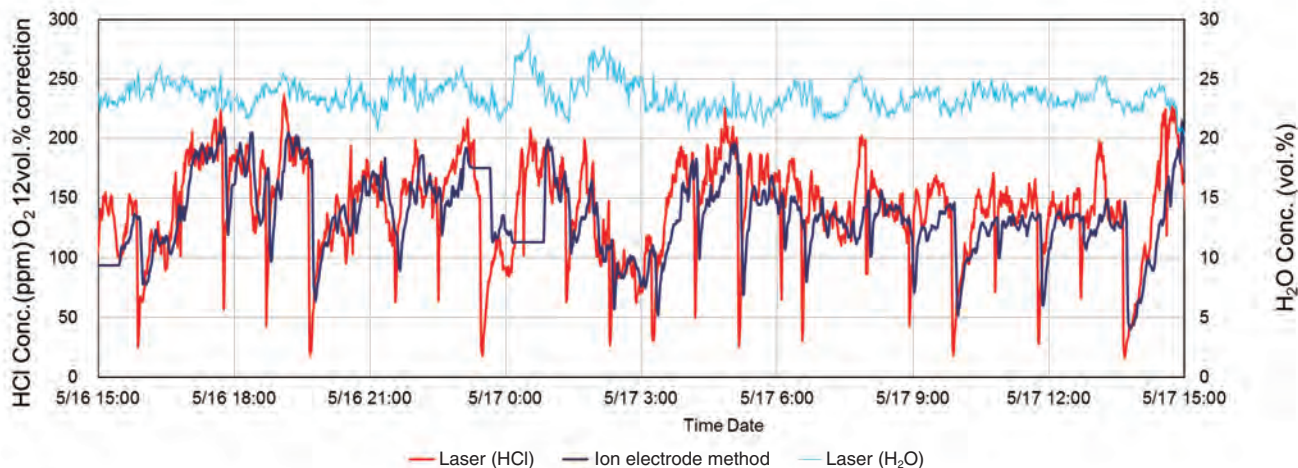


Figure 5 Comparison of HCl concentration using laser method and ion electrode method.

分析計を取外さずにガス校正を実施することが可能となる。留意点としては、測定光路長と校正セル長が異なるため、分析計のレンジと、それぞれの長さの比に基づいた校正用ガスが必要となる。例えば、HClのレンジが100 ppmの場合、測定光路長2 m (プローブでの反射往復分)と、校正セル長0.2 m (2回通過分合計)との関係から、校正に必要なガス濃度は、 $100(\text{ppm}) \times 2(\text{m}) / 0.2(\text{m}) = 1000(\text{ppm})$ となる。したがって、校正時にはレンジの10倍の濃度である1000 ppmのボンベが必要となる。HClなどの吸着性が高いガス種においてはガス校正時、ガスの安定に時間を要するため、レンジより高濃度のガスを校正に使用できることは装置の取扱上、有利である。

また、この機構を用いることにより、煙道から分析計を取外さずに、分析計の状態を定期的にもしくは強制的にチェック出来るため、測定値に問題が発生した場合、その要因がプラント側にあるのか分析側にあるのかを、切り分けてチェックすることが可能となる。

清掃工場での測定例

従来から用いられているイオン電極法の塩化水素計とTX-100との比較試験を実施した。本試験を実施した清掃工場は、乾式除害と湿式除害の併用設備によってHClならびに二酸化硫黄(SO₂)などの有害物質を低減させるシステムが採用され、両方の除害設備出口に、イオン電極法を用いた分析計を設置して、運用されている。本試験において、乾式除害装置のバグフィルタ出口にて塩化水素濃度を比較した。また、本試験を実施した清掃工場は湿式除害設備により、HClを完全に除去するため、湿式除害設備出口でHClを計測することが出来ないが、この場所に静電容量式の水分計が設置されていたため、レーザ方式と静電容量式との比較試験を平行して実施した。塩化水素計測に関して、TX-100はHClのウェット値とH₂O

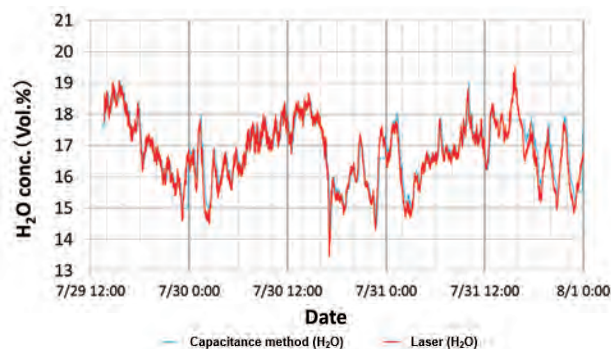


Figure 6 Comparison of H₂O concentration using laser method and capacitance method.

を同時に計測してリアルタイムにドライ換算値を出力する事が可能である。この試験においては、固定発生源監視用のサンプリング式分析計で同時に測定されているO₂濃度を用いて、O₂ 12%換算値にてHClの濃度を比較した。

Figure 5にTX-100(レーザ式)とイオン電極法との同時測定試験結果を示す。指示応答はレーザ式の方が5分程度早いですが、既設分析計のサンプリングならびに計測原理差による指示応答差が原因と考えられる。次に、周期的に発生する急峻なHClの濃度低下はプラント制御によって生じている現象である。また、グラフ中、5/16の23時過ぎ、および5/17の0時過ぎにイオン電極法の分析計が一定値を示しているが、これはイオン電極のメンテナンス時間で、30分程度指示値がホールドされていることに起因する。次に湿式除害設備出口において、レーザ方式と静電容量式との比較試験を実施した。Figure 6にその結果を示す。この結果から、両方式において相関性が高いことがわかる。また、静電容量式の水分計に関して、7/30 23:30から1時間、指示ホールドが見られるが、これはシーケンスに合わせて行われる装置の自動校正時間で、7/31 13:00から17:00までの指示ホールドは装置の定期メンテナンスによるものである。

本試験は2年以上に渡って実施したが今回紹介したデータと同様の指示値を得られている。

おわりに

プローブ方式の光学系を採用した、直挿式レーザー塩化水素計「TX-100」を国内で初めて実現した。この分析計を用いることにより、クロスダクト方式のレーザーガス分析計の課題であった、プラントへの設置性ならびに安定性が向上した。また、弊社独自の校正機構を用いることで、煙道から分析計を取外さずに校正する事が可能となり、メンテナンス性も向上させた。

今後は、近赤外域のレーザーでは、計測が困難であった、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)、SO₂などの計測に展開したいと考えている。そのためには、ガス計測に有効な感度が得られる赤外域での計測技術が必要となる。具体的な技術としては、赤外でレーザー発振が得られる量子カスケードレーザーを用いた計測技術である。この技術と、今回開発したTX-100独自の技術とを融合し、新たな計測シーズのご提供を考えている。今後の製品展開にご期待いただきたい。

参考文献

- [1] M. Webber, D. Baer, R. Hanson: Applied Optics, Vol. 40, Issue 12, p2031-2042(2001)
- [2] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jager: Appl Phys B, Vol.67, p297-305(1998)
- [3] H. Teichert, T. Fernholz, V. Ebert: Applied Optics, Vol. 42, Issue 12, p2043-2051(2003)
- [4] 向井原佐千生：かんぎきょう, P17-18(2011.7)
- [5] J. Madabushi, C. Heinlein, D. Fahle: International Society of Automation 55th Analysis Division Symposium(2010)
- [6] Y. Deguchi: Industrial applications of Laser Diagnostics, p167-208(2011)
- [7] 井戸琢也, 大西敏和, 森哲也, “ガス分析装置”, 特許6386607 (2018. 8. 17)



井戸 琢也

Takuya IDO

株式会社 堀場製作所
環境プロセス開発部

Process & Environmental Instruments R&D Dept.
HORIBA, Ltd.