

中国環境規制に貢献するHORIBA計測技術

HORIBA Measurement Technology that Contributes to Environmental Regulations in China.

小林 剛士

Takeshi KOBAYASHI

遠藤 正彦

Masahiko ENDO

岡田 陽一

Yoichi OKADA

曹 正煜

Cao ZHENGYU

中国では、大気環境を改善するために、環境規制が強化されている。日本も過去に大気環境汚染の経験があるが、日本は40年近くかけて改善してきた道のりを、短期間で改善に取り組んでいる。HORIBAは大気環境改善に貢献するモニタリング技術を所有しており、日本での経験をいかして、中国での急速な変化に対応するため上海にて中国の環境規制に対応するための製品開発を進めている。本稿では、大気環境汚染削減に貢献する、固定発生源からの排ガス計測技術、近年急速に強化されるVOC規制に対応する計測技術の紹介を行う。

China has enhanced its environmental regulations to ameliorate its atmospheric environment. Japan has also encountered atmospheric pollution in the past which took nearly 40 years in the amelioration process. China now aims to achieve improvement in a shorter time span than Japan. Horiba holds monitoring technology, as a contributor to the amelioration of the atmospheric environment. We are currently prompting product development to take measures of the rapid changes in China at Shanghai and utilize the knowledge from the experience in Japan. This paper will showcase the exhaust gas measurement technology from stationary sources which contributes to reducing atmospheric pollution, and measuring technology adapted to cope with the recent rapidly reinforced VOC regulations.

はじめに

中国では、2013年に大気十条(大気汚染防止行動計画)が発令され、石炭ボイラーからの窒素酸化物(NOx)や硫酸酸化物(SO₂)などの排出量、塗装工場からの揮発性有機化合物(VOC)などの排出量、等、各施設で発生する汚染物の排出量規制が強化された。また、2015年に水十条、2016年に土壌十条が発表された。2015年には習近平政権で初の「第13次5ヵ年計画」が発表され、2016年から2020年にかけての5ヵ年計画が作成されている。第13次5ヵ年計画においても、環境に配慮した発展を意味する「グリーン(緑色)」を旗印に、低炭素社会の実現や、資源循環型社会システム構築のために、ゼロ・エミッション(廃棄物を一切出さない)モデルのプロジェクトも実施していく計画である。大気、水、土壌汚染の防止行動計画の本格的な実施が明記されている。

日本は、過去に経済発展とともに公害対策に時間をかけて対応してきたが、中国は経済発展とともに環境改善を早いスピードで対応をしようとしている。このため、日本の環境規制のように規制を実現するための計測装置の検討が十

分されないうちに規制が先行するケースもあり、中国の環境規制のスピードに対応する能力が求められる。このため、日本で開発した分析計のコア部を活用して、掘場儀器(上海)で中国独自の規制に対応できるように開発を進めており、その状況について、以下で紹介を行う。

発電所などの固定発生源における排ガス計測技術

脱硫、脱硝規制に対応する煙道排ガス計測装置

中国では、電力需要の半分以上を石炭火力発電所からの電力に依存している。石炭火力発電所においては、2006年から脱硫システムの追加、2011年から脱硝システムの追加が規定され、これらの環境規制に対応するための煙道排ガス計測装置を販売してきた。

販売開始当初は、日本市場向けに開発された分析計を、そのままの仕様で日本にて生産し、販売してきた。HORIBAオリジナル技術であるクロスフローモジュレーション方式によるガス濃度測定技術や、長年の経験の中で培ってきた

Table 1 標準仕様と中国専用機の比較

	基本モデル	中国専用機
電源電圧	AC100 V (別途トランスを設置)	AC220 V
電源出力	採取点フィルタ用：つき 加熱配管用：つき	なし (別電源から供給)
接点出力仕様	外部電磁弁用電圧： AC100 V	外部電磁弁用電圧： AC220 V
デジタル通信機能	なし	RS-485 Modbusプロトコル
アラーム機能	各種アラーム	電子冷却器温度異常の追加
サンプリングシステム	各種サンプリング	ミストキャッチャーの大型化 水分調整機能(加湿器)の追加 盤内ページ対応機構の削除
プローブ校正機能	なし	手動校正機能つき




Table 2 CEMS中国認証の検査項目、規格

装置	検査項目	規格
ダスト	ゼロ、スバンドリフト	$\leq \pm 2\%$ FS/24h
	相関係数	≥ 0.85
SO ₂ , NO _x	直線性	$\leq \pm 5\%$
	応答速度	≤ 200 s
	ゼロ、スバンドリフト	$\leq \pm 2.5\%$ FS/24h
	相対正確度	$\leq 15\%$ (排ガス濃度 ≥ 250 ppm時)
流速	精密度	$\leq 5\%$
温度	指示差	$\leq \pm 3^\circ\text{C}$

(代表的な検査項目を抜粋。定義の詳細はHJ/T76-2007を参照のこと)

排ガスサンプリング技術は、当時まだまだ排ガス中の汚染物質濃度が高かった中国市場においても有効に機能し、分析計は安定稼働を続けた。

計測市場が発展していく中、より短納期での製品提供を目指して現地生産を始めるとともに、製品仕様面では、日本にはない要求が現れ、逆に過剰な機能も明らかになったことから、基本モデルをベースにした中国専用機を開発した。その違いをTable 1に示す。

主な変更点の内、アラーム機能やプローブ校正機能の追加は、中国の規定に基づくものである。また、サンプリングシステムについては、より中国市場の排ガス状況などに合致するように強化している。これが後に続く中国市場専用機開発の始まりであり、その後開発を行ったいくつかの製品について、以下に紹介する。

超低排出規制に対応する煙道排ガス計測装置 (抽出法による方法)

2016年からの第13次5ヵ年計画においては、石炭火力発電所からの排ガスに対して、天然ガス発電所からの排気ガス並みのクリーンな排ガスにするようにと規制が強化された。中国では、超低排放規制とよばれ、ダストで10 mg/m³以下、二酸化硫黄で35 mg/m³以下、窒素酸化物で50 mg/m³以下と規定されている。

そのような低濃度排ガスを高精度に測定するためには、サンプルガス中に含まれる水分への測定成分の溶解損失を従来(多段除湿方式)より増して低減させる必要があり、その手法として、リン酸添加方式や半透膜除湿器方式がある。掘場儀器(上海)では、グループ会社(欧州)で実績のあったリン酸添加方式を流用して再設計を行い、低濃度排出ガスモニタリングシステムの認証を取得した。

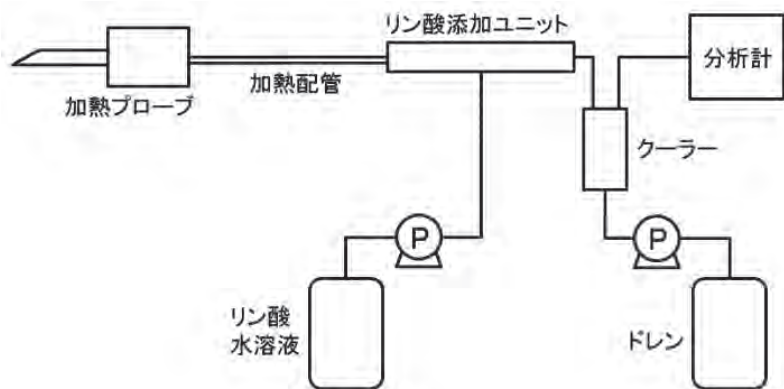


Figure 1 概念フロー図

リン酸添加方式とは、サンプルガス中の水分が結露しないように加熱した分析計へのサンプルガス導入配管(加熱配管)中にリン酸水溶液を添加し、その後クーラーにて結露したサンプルガス中の水分とリン酸水溶液をともに回収する方式である。そうすることで、クーラーで発生する結露水を酸性状態にすることができ、サンプルガス中のSO₂成分の水への溶解を低減させることができる。

それらのように構成された分析装置は、固定発生源の煙道排ガス連続監視システムの技術要求および試験方法として定められたHJ/T76-2017という基準に合致する必要がある。技術要求としては、SO₂,

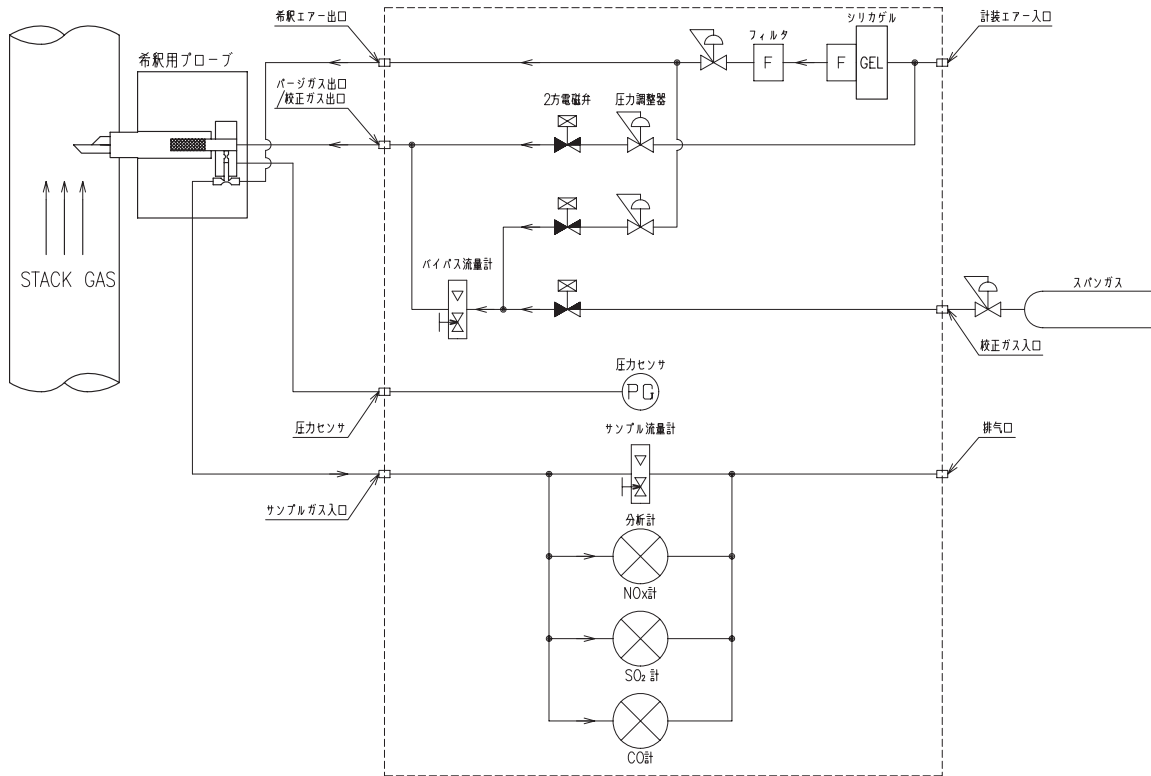


Figure 2 フロー図

NO_x, O₂およびダスト, 流速, 温度が対象で, 24時間の指示ドリフトや手分析値との相関比較等がある。認証試験は, ①1次試験(8日間), ②連続運転期間(90日間), ③2次試験(2日間)で構成され, 中国環境監測総站の認証官により評価され, リン酸添加方式の分析計もこれに合格している。

Figure 1に概念フロー図を, Table 2に認証検査項目を示す。

超低排出規制に対応する煙道排ガス計測装置 (希釈法による方法)

前項では, 抽出法ガス計測装置における超低排放規制に対応する計測技術について述べたが, 他の計測装置として, 希釈法ガス計測装置がある。抽出法がサンプルガスをそのまま計測装置に導入するのに対し, 希釈法は, サンプルガスを浄化された大気ガスで例えば1/100に希釈した後に計測装置に導入する手法である。

希釈率を一定に保つ希釈用プローブや, 大気ガスを浄化(測定成分と同じ成分の除去, 干渉影響を与える成分の除去, 結露を防ぐための除湿)する装置, 浄化された大気ガス(希釈ガス)を希釈用プローブに導入する装置などが必要になる一方, サンプルガスの露点を下げることができると, 結露水へのSO₂成分の水への溶解を防止することができる。

サンプルガスを例えば1/100に希釈することから, より高感度の分析計が必要となる。排ガス中の測定対象ガス成分



Figure 3 装置外観

濃度が50 ppmとすると, 抽出法で使用する分析計の測定レンジは例えば0-100 ppmとなるが, 希釈法で使用する分析計の測定レンジは例えば0-1 ppmとなる。その高感度分析計には当社の大気汚染監視装置APシリーズを応用した。

装置全体のフローはFigure 2に示す通りとなっている。希釈ガス流量を下げることで必要となる大気ガス浄化装置やコンプレッサの長寿命化・小型が図れるため, 希釈ガス流量が, 従来比で約1/3となるように設計されている。Figure 3に装置外観を示す。

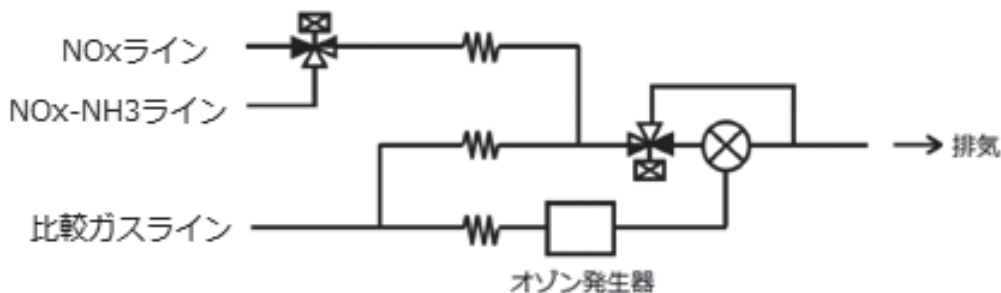


Figure 4 概念フロー図



Figure 5 装置外観

脱硝装置からの煙道排ガス中の 残留NH₃濃度連続測定

中国では火力発電所の脱硝技術が進歩し続けている一方で、脱硝プロセスにおいて脱硝触媒の劣化監視、NH₃の注入量制御、硫酸結晶物の生成防止などが課題となっており、脱硝システムでNH₃の残留濃度を監視する装置の導入が重要となっている。既存機種ENDA-C2430をベースに、2018年、中国市場専用の機種としてENDA-C2430ZGを開発した。Figure 4に分析計内の概念フロー図を、Figure 5に装置外観を示す。

ENDA-C2430ZGは、脱硝装置からの煙道排ガス中の残留NH₃濃度を連続測定することが可能である。既存機種(ENDA-C2430)の優位点や信頼性を継承しつつ、中国顧客の要望に応え、操作性・視認性向上、安定稼働のためのサンプリング技術強化、優れたメンテナンス性を追求し、さまざまな条件やニーズに柔軟に対応した。LNG(液化天然ガス)、石油、石炭などあらゆる燃料に適用可能であり、高精度で安定した測定が可能となった。ENDA-C2430と比べて仕様面での進化点をTable 3に示す。

主な改良点としては、①プリクーラを追加し、除水能力を向上させた。②中国基準のニーズに答えたプローブ校正機能を追加した。③NO計ゼロガス、O₂計スパンガスおよびキャリアガスには大気を使い、O₂計ゼロガスにはNOポンベを使う構成とすることで、N₂、O₂ポンベを不要とし、設備の稼働コストを削減させた。

Table 3 ENDA-C2430とENDA-C2430ZGの比較表

製品名	ENDA-C2430	ENDA-C2430ZG
プローブ校正機能	なし	手動校正機能つき
校正ガス	NO計ゼロガス：N ₂ ポンベ O ₂ 計ゼロガス：N ₂ ポンベ NO計スパンガス：NOポンベ O ₂ 計スパンガス：O ₂ ポンベ O ₂ 計キャリアガス：N ₂ ポンベ	NO計ゼロガス：大気 O ₂ 計ゼロガス：NOポンベ NO計スパンガス：NOポンベ O ₂ 計スパンガス：大気 O ₂ 計キャリアガス：大気 (N ₂ ポンベ、O ₂ ポンベが不要)
除湿方式	ドレンセパレータ メインクーラ による2段除湿	ドレンセパレータ プリクーラ メインクーラ による3段除湿
アナログ出力仕様	DC4-20 mA 負荷抵抗750Ω以下 DC0-1 V インピーダンス100Ω以下	DC4-20 mA 負荷抵抗750Ω以下 DC0-1 V インピーダンス50Ω以下
接点出力仕様	AC250V/1A または DC125 V/1 A	DC24 V/0.5 A
接点出力項目	各種接点出力	「電子冷却器温度異常」 「NH ₃ コンバータ温度異常」 を追加
接点入力仕様	DC24 V/20 mA	DC24 V/10 mA
接点入力項目	各種接点入力	「校正レンジ選択」 「アナログ出力ホールド」 を追加

VOC規制に対応する計測技術

石油精製、ゴム工場、印刷工場などから排出されるVOC(揮発性有機化合物)は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気環境への影響などの地球環境に影響を及ぼすことが指摘されており、現在、各地方政府でのVOC排ガスの管理状況を参考として、国家基準が検討されている段階である(2018年7月現在)。VOC(揮発性有機化合物)は、300種類以上の物質があり、規制方法の種類についてTable 4にまとめる。

Table 4 VOC(揮発性有機化合物)規制方法の種類

	非メタン炭化水素(NMHC)での監視	各成分を特定しての監視
定義	THC(全炭化水素成分)からメタンを除去してNMHCを計測	BTX(Benzene, Toluene, Xylen)など各成分を特定して、その濃度を計測
日本での監視	大気中濃度の監視、固定排出源からのVOC総量削減のための計測方法として活用。成分の化学式によってカーボン量が異なるため、ppmCとして管理	健康被害が懸念される有害物質として成分毎の濃度をppm表示。成分毎の合計値からメタン分を差し引いた値とNMHCでのppmC値は一致しないため、注意が必要。
測定方法	FID法, NDIR法	GC-FID法, GC-PID法など

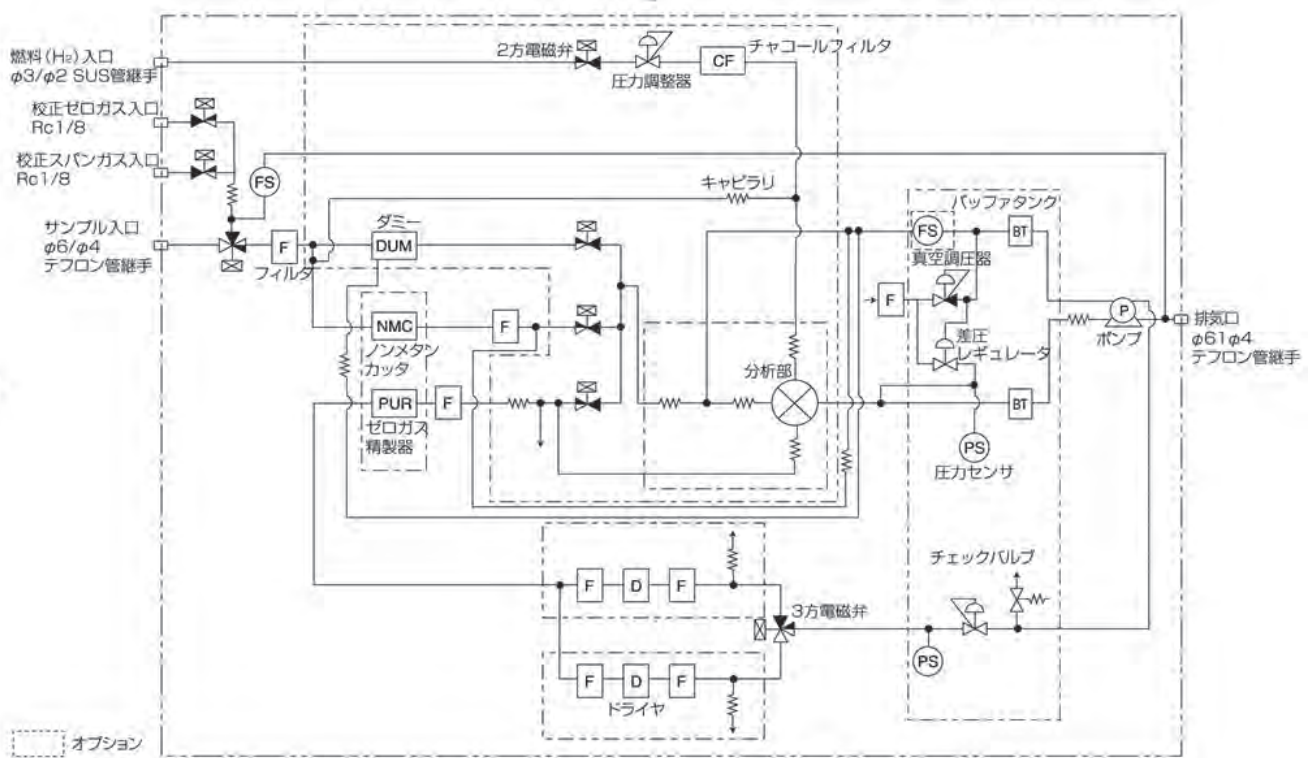


Figure 6 フロー図

非メタン炭化水素(NMHC)計測装置

HORIBAでは、非メタン炭化水素計として大気計測用 APHA-370を製品化させている。APHA-370は、FID(水素炎イオン化検出器)法を使用し、サンプルガスを助燃ガスで燃焼させ、その際に炭素濃度に応じて発生するイオン電流を検出する方法である。その検出器の前に選択燃焼管を設け、メタン以外の炭化水素を燃焼させることでメタン濃度のみを計測した値と、選択燃焼管を通さずに全炭化水素を燃焼させて計測した値(THC)の差量からNMHCを計測することができる。この方法だと、GC(ガスクロマトグラフィー)法に比べて応答速度の速い計測が可能である。堀場儀器(上海)では、このAPHA-370分析計を中国の固定発生源状況に合わせてより高濃度のNMHCを計測できるように設計変更するとともに、サンプリング装置などを組み合わせたモニタリングシステムを開発した。そのシステムのフロー図をFigure 6に、装置外観をFigure 7に示す。



Figure 7 装置外観

BTX濃度測定装置

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)濃度測定装置は、ガスクロマトグラフィーを使い、各成分を分離した上でFID法で検出する。クロマトグラフィーは、物質の大きさ・吸着力・電荷・質量・疎水性などの違いを利用して、物質を成分ごとに分離する方法で、固定相と呼ばれる物質の表面あるいは内部を、移動相と呼ばれる物質が通過する過程で物質が分離する。計量、試料分離、検出のステップで、一回分析周期は例えば15分になっている。カラムの使用温度によって、温調が必要になる。また、BTX以外の成分もガスクロマトグラフィーを適切に選定することで、他の成分を計測することができる。

堀場儀器(上海)は、NMHCによるVOC計測と、BTXなどの各成分を特定してのVOC計測を1台のシステムにまとめ、顧客要望に応じた提案が可能である。

おわりに：今後の環境規制の動向

中国では、急激な経済発展とそれを支えるための環境対策が急激に進んでいる。日本では、環境規制を制定する際に、計測法や基準などの実現性を十分に確認した上で規制される。一方で、中国はスピードを重視した対応が求められ、HORIBAは現地のネットワークを活用して早期にニーズを取り込み、HORIBAの所有する多くの技術を活用した新製品開発を、中国にて実施してきた。今後は、温室効果ガスの削減や、気候変動抑制のための、二酸化炭素などの削減に向けた動きもあり、HORIBAは計測技術で、これらの課題解決に貢献していきたい。

また、インドや多くの新興国では、中国同様に環境規制が強化される傾向となっている。HORIBAは中国での環境規制の対応経験を活用して、グローバルに通じる環境モニタリング機器の開発を実施していきたい。日本の常識にとらわれず、各市場に要求されることをひとつずつ実現していくことが重要であり、今後も地球環境の改善のために必要となる計測装置を展開していきたいと考えている。



小林 剛士

Takeshi KOBAYASHI

株式会社 堀場製作所 環境・プロセス事業戦略室
マネージャー
Manager
Process and Environmental Segment Strategy Office
HORIBA, Ltd.



遠藤 正彦

Masahiko ENDO

堀場儀器(上海)有限公司
副工場長
Vice Factory Manager
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.



岡田 陽一

Yoichi OKADA

堀場儀器(上海)有限公司 技術部
環境設計・CAD 課長
Environmental Designing & CAD Manager
Technical Affairs Division
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.



曹 正煜

Cao ZHENGYU

堀場儀器(上海)有限公司 技術部
Technical Affairs Division
HORIBA INSTRUMENTS (SHANGHAI) Co., LTD.