

煙道排ガス用窒素酸化物ガス濃度計

Nitrogen Oxides Analyzer for Stack Gas

Among nitrogen oxides, sulfur oxides and suspended particulates which are considered as major causes of air pollution the first one engages most attention because of its suspected association with photochemical smog.

Hitachi has developed an ozone oxidation and dual wave photometric gas analyzer, Type AN250, which automatically and continuously detects nitrogen oxide concentration in the stack gas.

This report describes the operating principle, construction and characteristics of this analyzer.

菅原 徹* Tôru Sugawara

小松 勇* Isamu Komatsu

松井伸晴** Nobuharu Matsui

鍋木一男** Kazuo Kaburagi

1 緒 言

窒素酸化物(以下 NO_x と略す)の低減のためには、まず NO_x 濃度を正確にしかも迅速に測定する必要がある、この要望に答えて各種方式の分析計^{(1)~(4)}が開発されている。このうち、従来から広く利用されている吸光法により煙道排ガス中の NO_x 濃度を測定する場合には、共存する水分や炭酸ガスなどの影響を受けない近紫外~可視の波長域を使用するのが最良である。

ところで、 NO_x のうち、安定でしかも近紫外域に吸収を持つのは二酸化窒素⁽⁵⁾(NO_2)である。それで、排ガス中の NO_x をすべて NO_2 に変換する変換器を開発し、この NO_2 の濃度を二波長の吸光度差より求める二波長方式^{(6)~(8)}を採用した。その理由は二波長方式がよごれなどのバックグラウンドの影響を受けにくいので、精度の良い測定が行なえるからである。

それゆえ、今回開発の NO_x 濃度計は赤外線吸収法および化学発光法の濃度計と比較して、共存ガスの影響が少ないうえ、寿命の短いコンバータを使用せずに NO_x 濃度を測定できる特長を有し、今後の NO_x 低減に役だつものと考ええる。

2 NO_x ガス濃度計の動作原理および構成

今回開発した NO_x ガス濃度計は自動連続測定法の分類において、オゾン酸化紫外線吸収法に属する。その他の方法としては、化学発光法、赤外線吸収法、酸素酸化紫外線吸収法、相関分光法および定電位電解法などがあり^{(1)~(4)}、現在これらの方式に基づく各種の分析計が開発され市販されている。

2.1 NO_x ガス濃度計

まず、概略について説明する。図1は、AN250形 NO_x ガス濃度計の外観を、図2はその構成を示すものである⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。この濃度計は煙道排ガス中の NO_x を NO_2 に変換するガス変換部と、 NO_2 の吸光を測定する二波長測光部とから成る。

煙道排ガス中には NO_x のほかに水分、炭酸ガス、亜硫酸ガスなどの共存成分があり、これらの共存ガスの影響を受けずに NO_x の濃度を測定するには前述したように近紫外~可視域の吸光を利用するのが最適である。一方、 NO_x のうち、この波長域に吸収を有するのは NO_2 である。それゆえ、煙道排ガス中の NO_x を NO_2 に変換するガス変換装置を開発した。これは、煙道排ガスにオゾンを混合し、 NO_x を五酸化二窒素に酸化した後⁽¹¹⁾、加熱炉により五酸化二窒素を分解して NO_2 に変換する構成である。

変換した NO_2 の吸光を測定するにも各種方式があるが、今回は二波長方式を使用した。それは二波長測光においては測定セル窓のよごれなどの影響を低減でき、長期安定性を要求される工業計測に適しているからである。二波長測光部の動作は、 NO_2 導入の測定セルに二波長の光を交互に入射し、透過光の減衰を検出部で検出し、電子回路で信号処理して NO_x 濃度を記録または指示するものである。また、ガス変換部を除去して、煙道排ガスをそのまま測定セルに導入すれば煙道排ガス中の NO_2 濃度を測定できるのはもちろんである。AN250形 NO_x ガス濃度計の仕様は表1に示すとおりである。



図1 AN250形窒素酸化物ガス濃度計 前面においてガス流路切換、電子回路調整など操作できることを示している。

Fig. 1 AN250 Type Nitrogen Oxides Analyzer

*日立製作所日立研究所 **日立製作所那珂工場

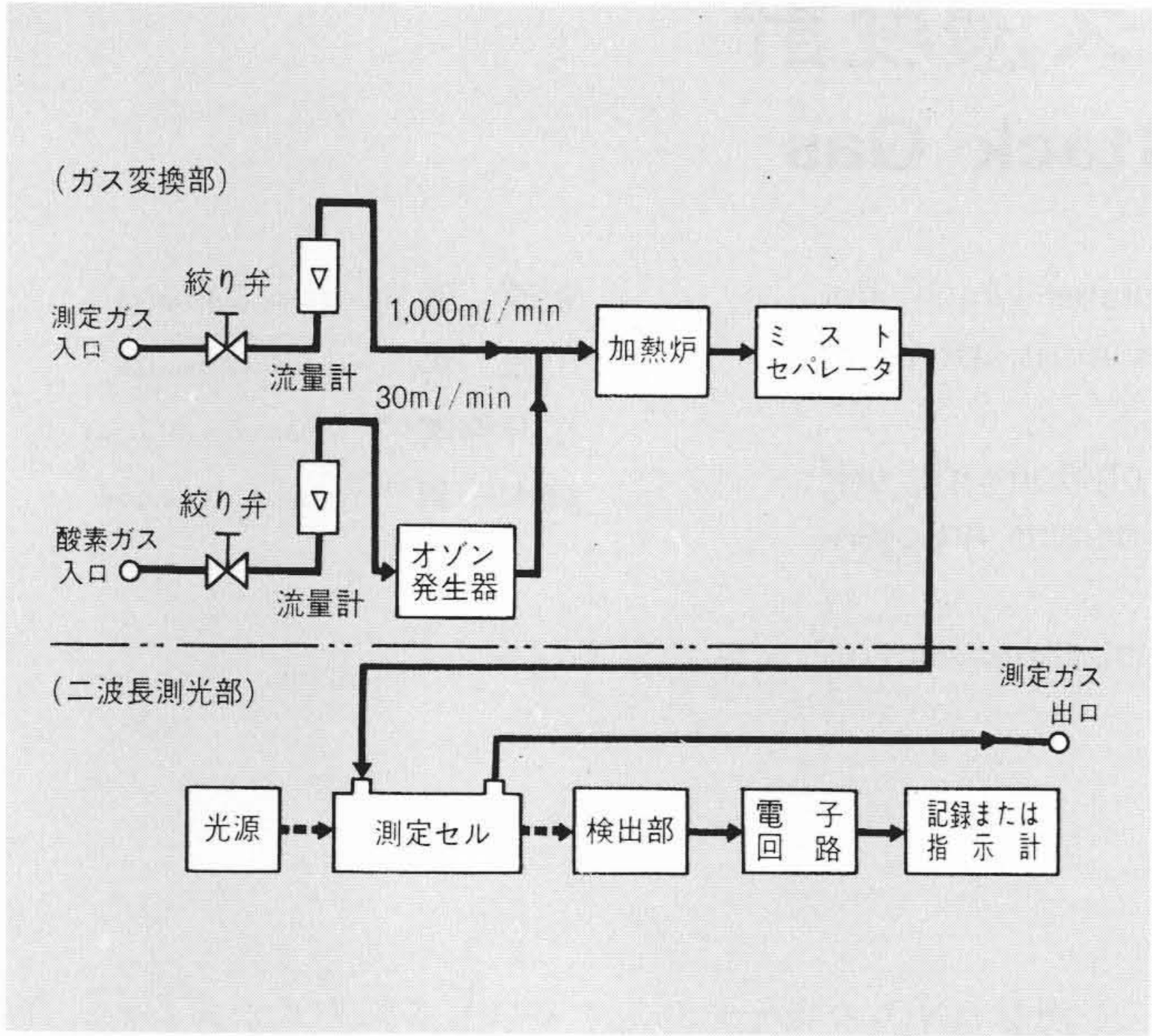
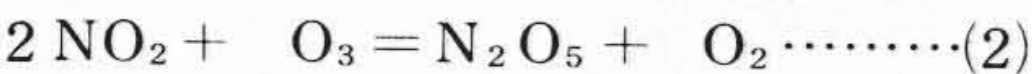
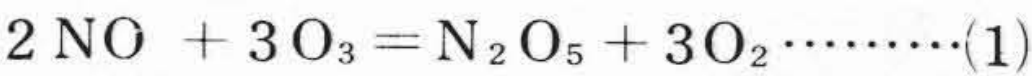


図2 NO_xガス濃度計の構成 ガス変換部に重点を置いた構成を示している。

Fig. 2 Schematic Diagram of NO_x Analyzer

2.2 NO_x-NO₂ガス変換装置

本装置の構成を図2で説明する。煙道排ガス中のダストおよび水分をサンプリング系で除去し、測定ガス入口より導入してこのガス流量を絞り弁で一定(標準1 l/min)にする。また、一定流量(標準30 ml/min)の酸素ガスを無声放電利用のオゾン発生器に入れ、酸素の一部をオゾンに変換する。このオゾンにより測定ガス中の一酸化窒素(NO)およびNO₂は次式の反応で五酸化二窒素になる。



五酸化二窒素は常温でも徐々にNO₂に分解するが、300～400℃の加熱炉で次式に示すこの反応を加速する構成である。

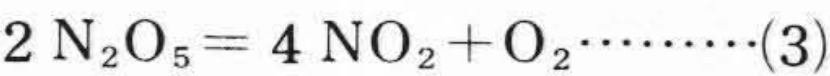


表1 AN250形NO_xガス濃度計の仕様 連続的に精度よくNO_x濃度を自動測定できることがわかる。

Table. 1 Specifications of AN250 Type NO_x Analyzer

項 目	仕 様
測 定 対 象	煙道排ガス中の窒素酸化物 NO ₂ NO ₂ +NO
測 定 方 式	二波長吸光度法による連続測定
測 定 範 囲	0～500ppmまたは0～1,000ppm
出 力 信 号	DC 4～20mAまたは0～16mA
直 線 性	フルスケールの±1.0%以内
再 現 性	フルスケールの±1.0%以内
応 答 速 度	90%応答60秒以内
試料ガス流量	500～2,000ml/min
酸素ガス流量	15～60ml/min
電 源	AC100±10V, 50 または60Hz
周 囲 温 度	－5～40℃

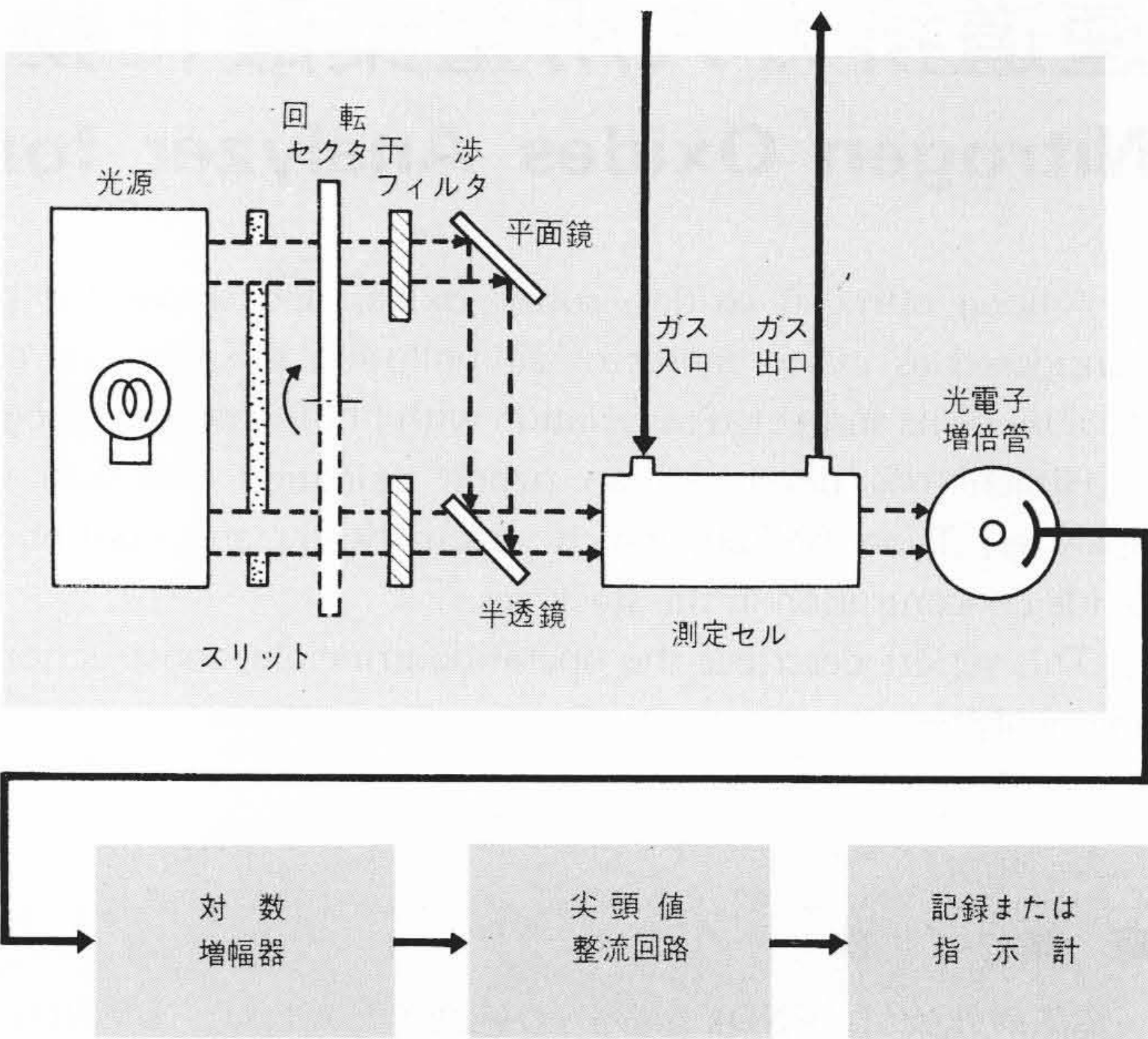


図3 二波長光度計の構成 光学系、ガス流路および電子回路の構成を示している。

Fig. 3 Schematic Diagram of Dual Wave Spectrophotometry

それゆえ、この装置により煙道排ガス中のNO_xを連続的にNO₂に変換でき、しかも過剰のオゾンも加熱炉で分解して酸素になるので二次公害は発生しない。また、共存する亜硫酸ガスがオゾンと水と反応して硫酸ミストになるが、これをミストセパレータで除去しているので、後述のようにほとんど影響がないようにできる。

本装置はオゾン酸化と加熱分解から成る簡単な構成であるため、保守上の問題点が少ない。また、NO₂への変換効率は98%以上であり、再現性も良好であるので有効な変換装置である。

2.3 二波長光度計

前述のように、NO₂の吸光を二波長測光しているので、以下二波長光度計について記述する。

まず、本二波長光度計の構成は図3に示す⁽¹²⁾⁽¹³⁾とおりである。光源からの二光路に干渉フィルタを置き、2種類の単色光にするが、一方はNO₂の吸収する波長(測定波長405nm)に、他方はNO₂の吸収しない波長(対照波長570nm)を選ぶ。これらの二光束を平面鏡および半透鏡で一光束にするが、回転セクタにより二光束を交互にしゃ断しているので、測定セル中には二波長の光が交互に入射する。セル中のNO₂濃度に対応して減衰した405nmの透過光およびほとんど減衰のない570nmの透過光が光電子増倍管に入射し、光電子増倍管からはこれらの入射光に比例する電流が得られる。透過光の強さはNO₂濃度に対して指数関数的に減衰するので(Lambert-Beerの法則)⁽¹⁴⁾、光電子増倍管からの電流を対数増幅器で対数変換すると、この出力電圧は直流を重畳した交流電圧であり、NO₂濃度はこの交流電圧振幅に比例することになる。それゆえ、次の尖(せん)頭値整流回路で交流電圧振幅に比例する直流出力電流を得、NO₂すなわち煙道排ガス中のNO_x濃度を記録または指示するものである。

以上のような信号処理をすることは、二波長の透過光の比をとっているのと等価であり、対照波長の光は基準信号として使用しているので、測定セル窓のよごれや測定ガス中のダストによる透過光の減衰が二波長で同じ割合なら影響を受け

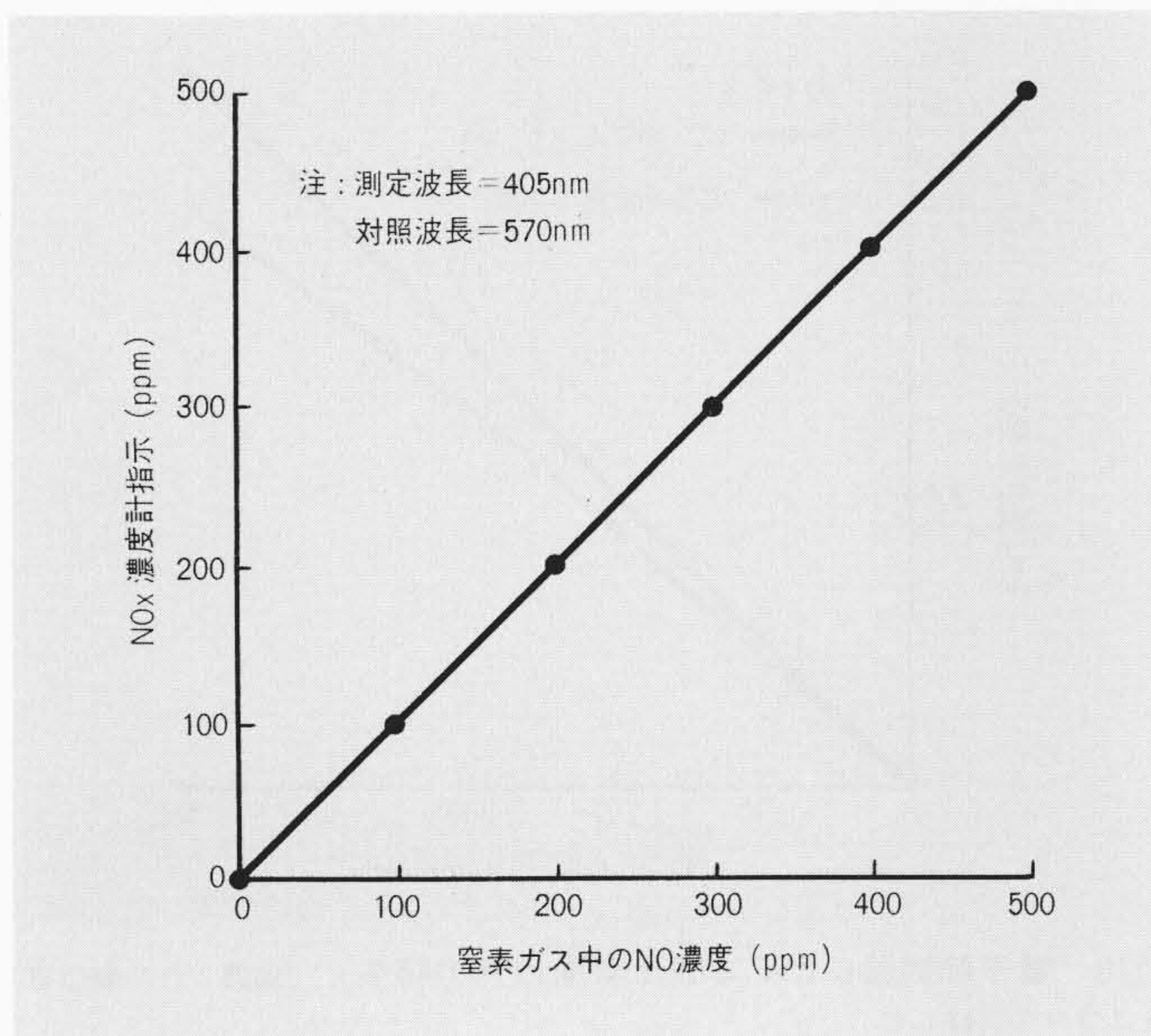


図4 NOxガス濃度計の直線性 信号の対数変換により原理的に良好な直線性を得ている。

Fig. 4 Relationship between NO Concentration and Analyzer Output

ないという長所があり、一波長測光で必要とする標準試料セルも不要になる。また、NOx濃度に比例する直流出力電流が得られるので、パネル室などへの電流伝送も容易である。そのうえ、電子回路はすべてソリッドステート化し、光電子増倍管は1個のみであるので、長期的安定性が良好である。

3 NOxガス濃度計の諸特性

3.1 指示特性および応答特性

まず、AN250形NOxガス濃度計の直線性は図4に示すとおりである。これは窒素をバランスガスとしたNO標準ガスを用いて測定した結果であり、原理どおり動作しているので図示のように良好な直線性を得た。また、NO₂標準ガスでも図10に示すように良好な直線性であり、再現性はフルスケールの±1%以内とこれまた良好な結果を得た。

次に、応答特性は図5に示すとおりである。NO濃度をステップ状に切換え時の応答であり、遅れ時間が短く90%応答が

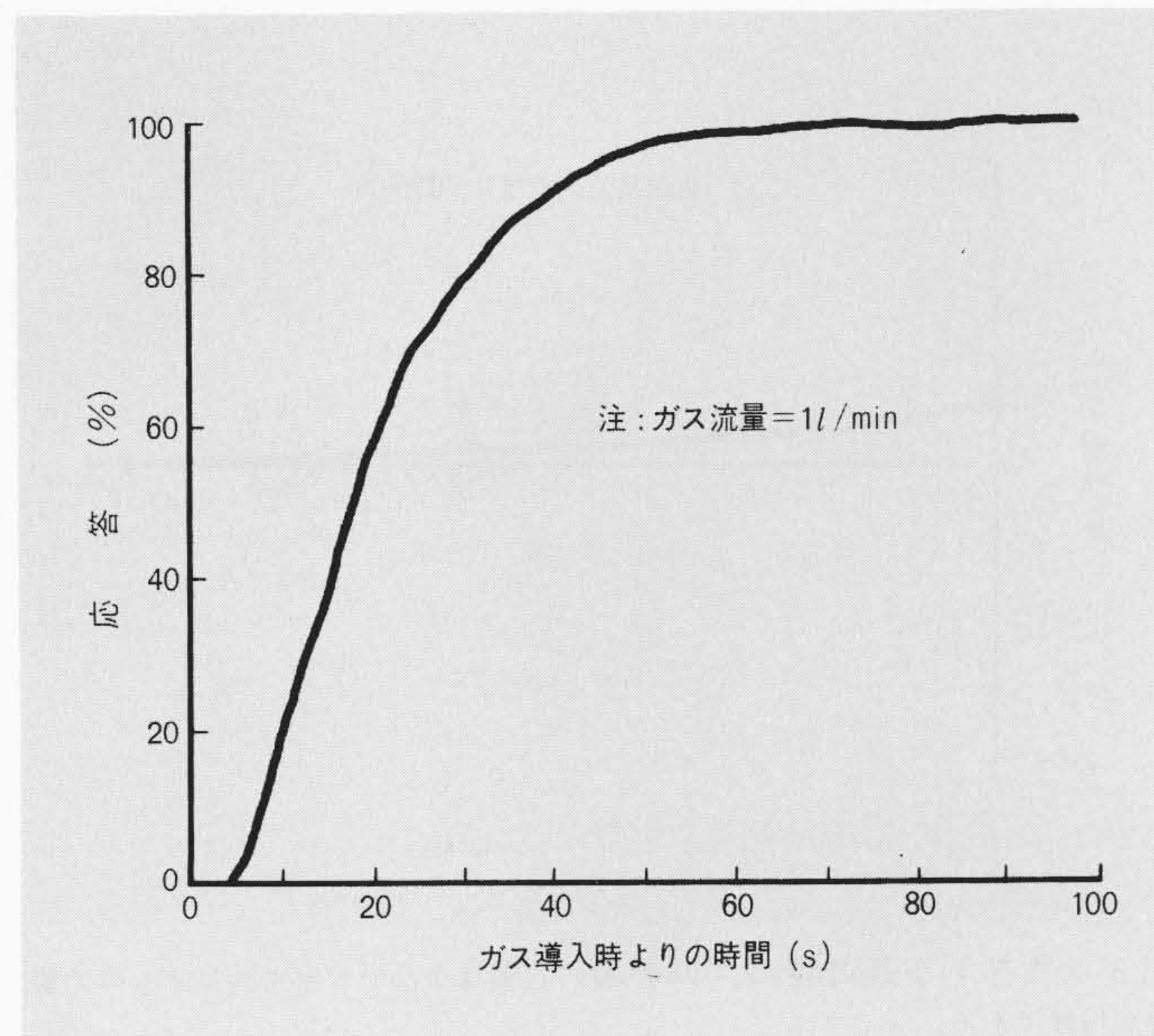


図5 NOxガス濃度計の応答 通常は90%応答に注目している。

Fig. 5 Response of NOx Analyzer

1分間未満であることがわかる。配管および測定セル中におけるガスの置換時間で応答特性が定まるので、さらに応答を速めることは可能であると考ええる。

3.2 共存ガスの影響

まず、水分の影響については図6に示すとおりである。水は赤外域に吸光スペクトルを有するが、近紫外～可視域には吸光スペクトルがないので、図示のように影響がないのは当然の結果である。ただ、水がドレン化して配管中に存在すると、NO₂の吸収ならびに流量変動などの原因になりうるので、現在はサンプリング系内に電子除湿器を置き、ガスの露点を2℃にして万全を期している。

次に、共存する炭酸ガスの影響は図7に示すとおりである。炭酸ガスの吸光スペクトルも水と同様赤外域にあり、近紫外～可視域に存在しないので、炭酸ガスが20%と高濃度になっても影響がない。一般に煙道排ガス中には他成分より高濃度の炭酸ガスが存在するので、炭酸ガス共存の影響がないのは

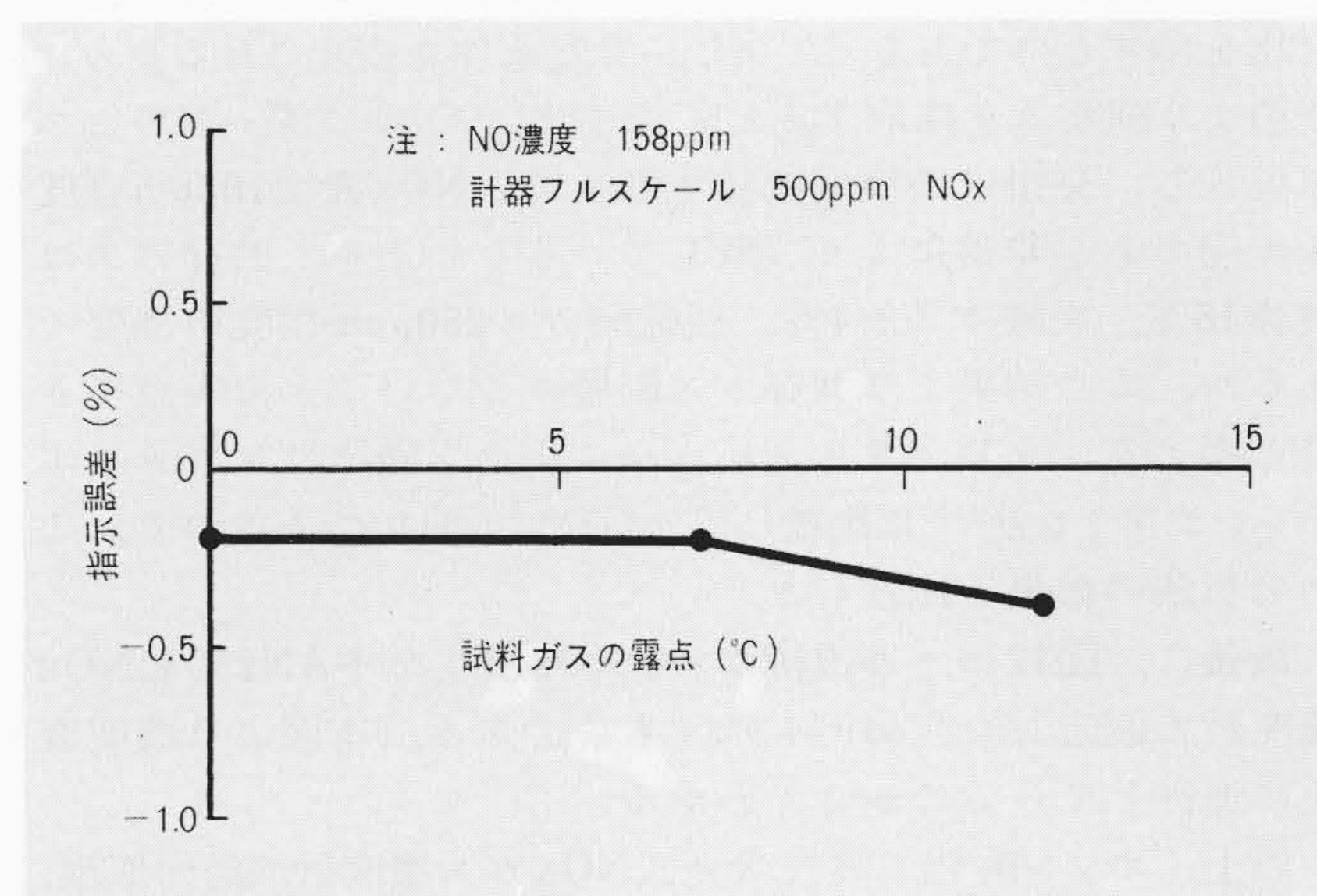


図6 共存する水分の影響 共存量が多いので、干渉がないのは特長になる。

Fig. 6 Effect of Coexisting Aqueous Vapor on NOx Response

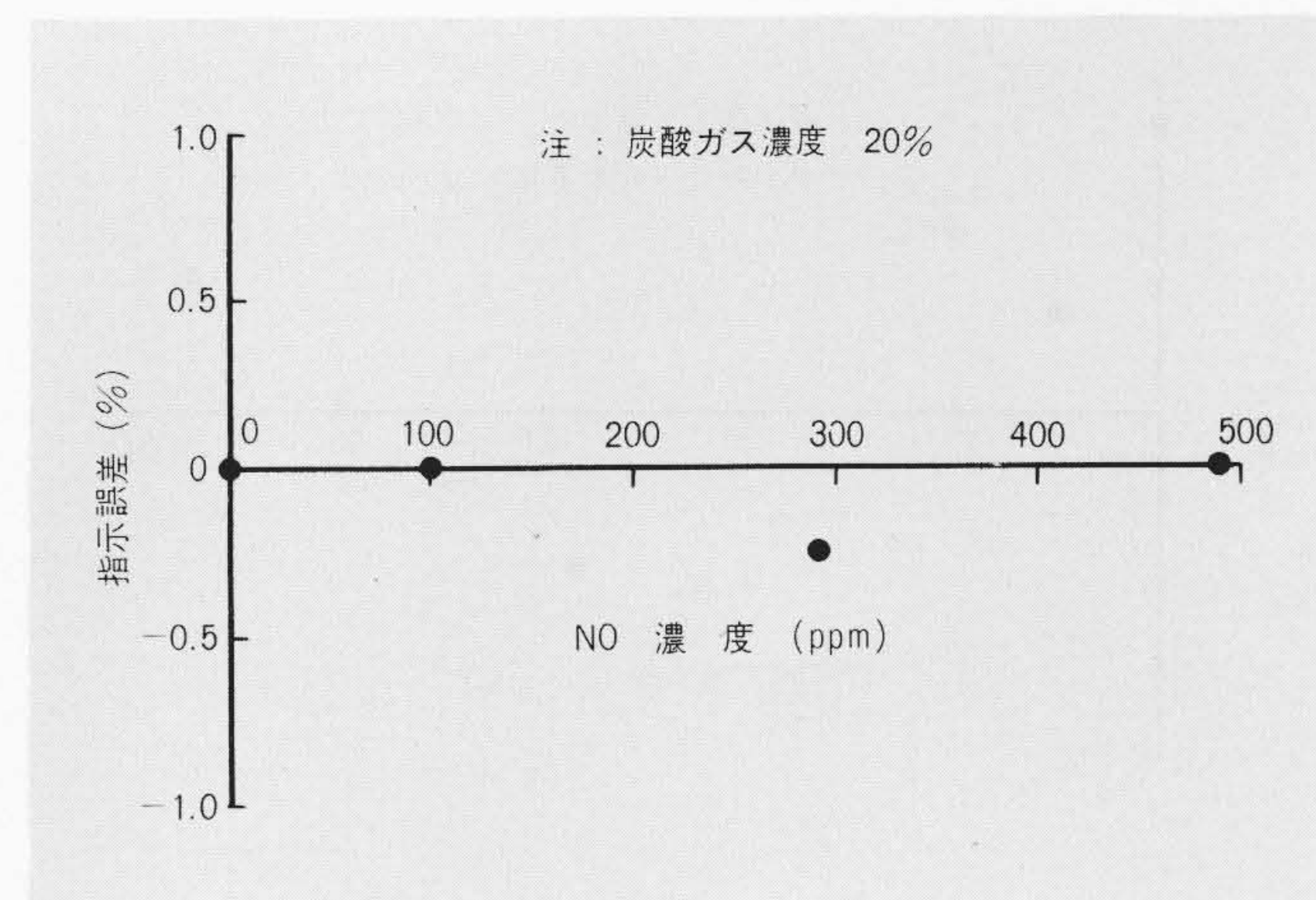


図7 共存する炭酸ガスの影響 水分と共に量が多いので、干渉を受けないことは大きな特長になる。

Fig. 7 Effect of Coexisting Carbon Dioxide on NOx Response

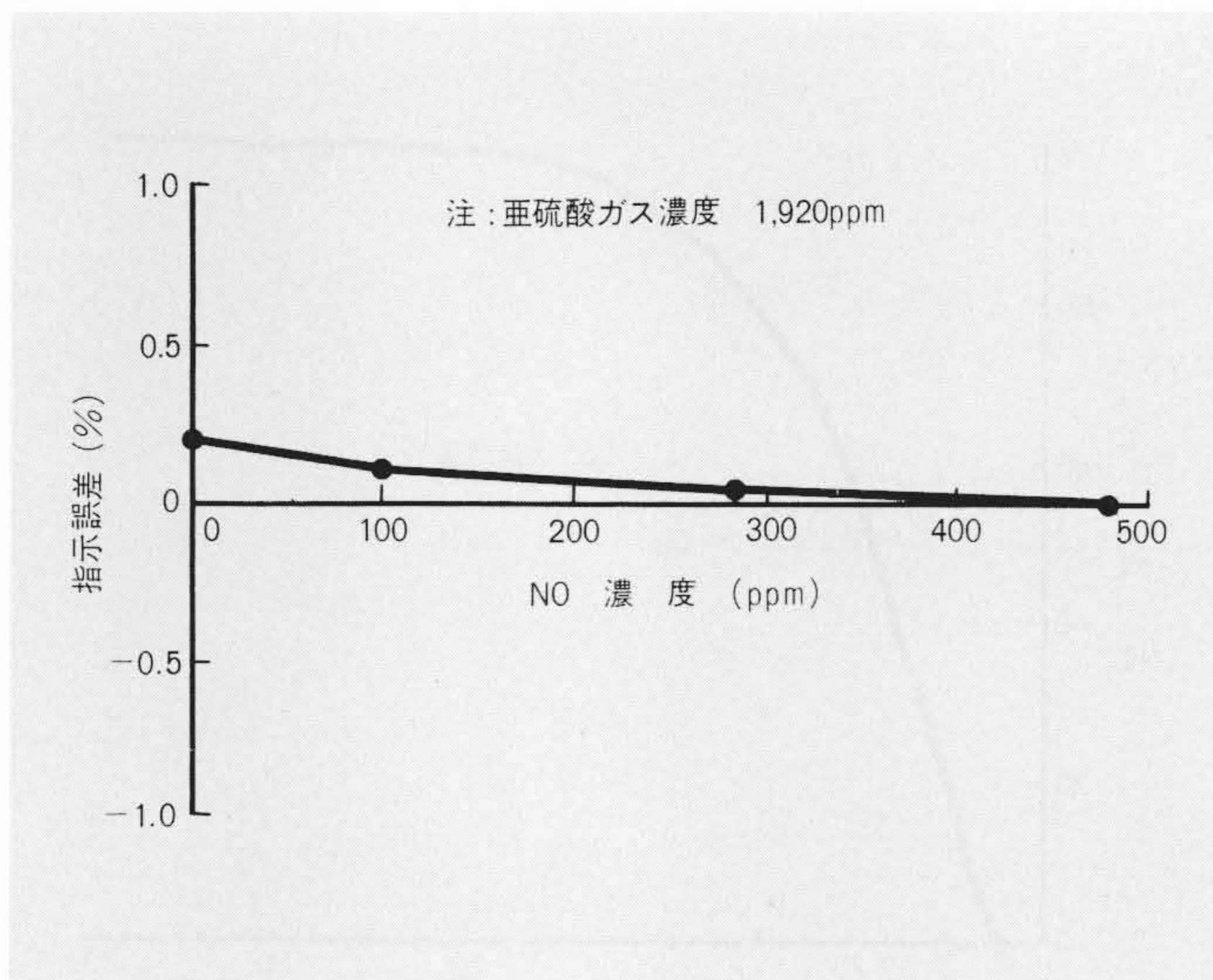


図8 共存する亜硫酸ガスの影響 量は少ないが必ず共存するので重要な特性である。

Fig. 8 Effect of Coexisting Sulfur Dioxide on NOx Response

長所である。

続いて、亜硫酸ガス共存の影響については図8に示すとおりである。約2,000ppm亜硫酸ガス存在時でもほとんど影響ないといえるが、これはNOx-NO₂ガス変換装置内のミストセパレータの働きである。ミストセパレータを付加しない場合は、NOx濃度が低くなるほど亜硫酸ガスの影響が大になり、この場合でもオゾンと混合しなければこの影響はなくなるので、硫酸ミストによる光散乱が影響の原因である。この硫酸ミストは、NOxと反応しなかった過剰のオゾンが亜硫酸ガスを酸化して三酸化イオウにし、この三酸化イオウが水分と反応して生成されるものである。それで、今回はガスを衝突させることによりこの硫酸ミストを除去できるミストセパレータを取り付け、亜硫酸ガス共存の影響を低減した。

また、亜硫酸ガスのほかにアンモニアガスも共存する場合の影響は図9に示すとおりである。アンモニアガスがオゾンにより酸化されればNOxができ正の誤差が発生するし、アン

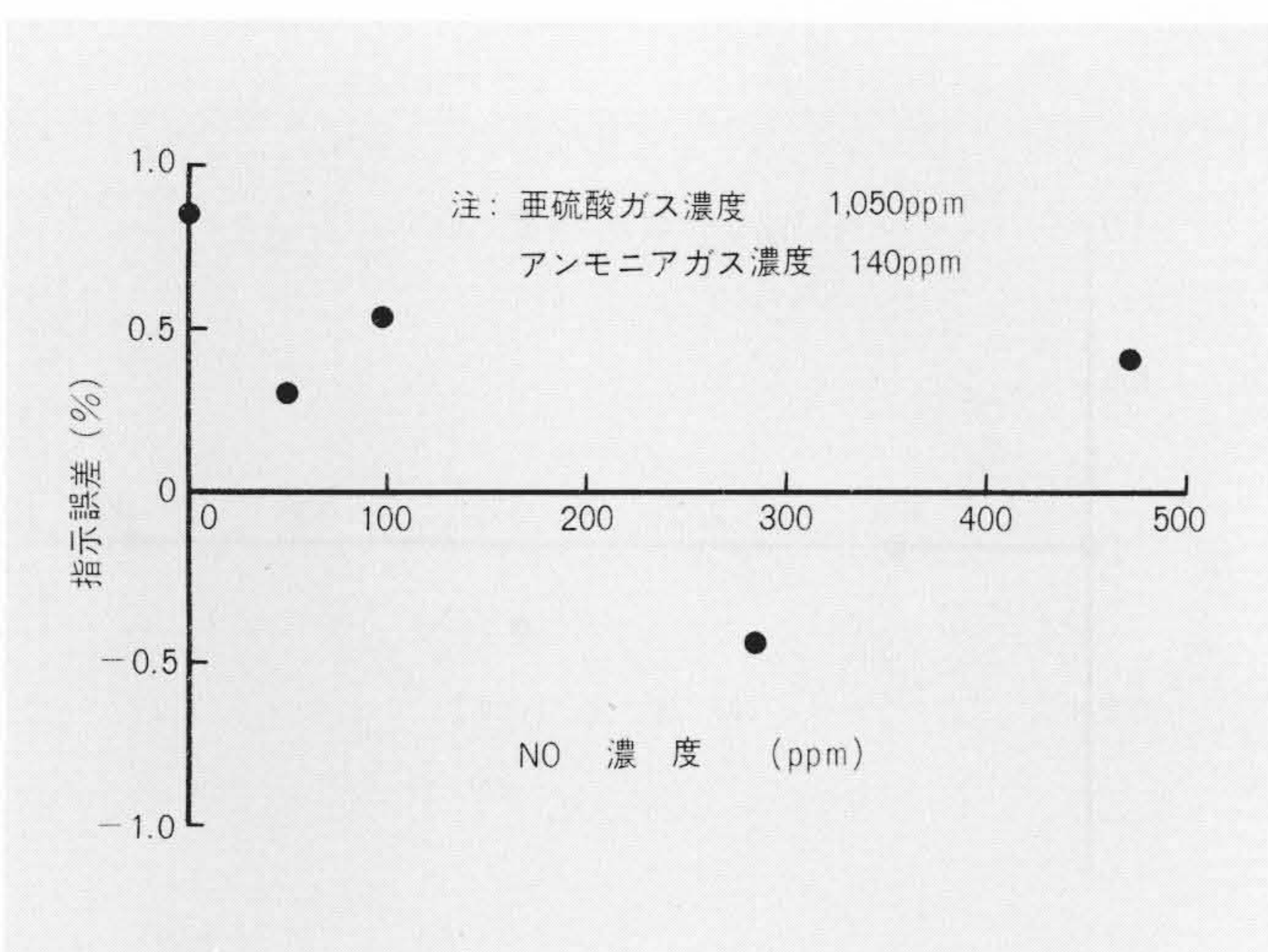


図9 共存するアンモニアガスの影響 アンモニアと亜硫酸ガスとNOxを共存させて実験した。

Fig. 9 Effect of Coexisting Ammonia on NOx Response

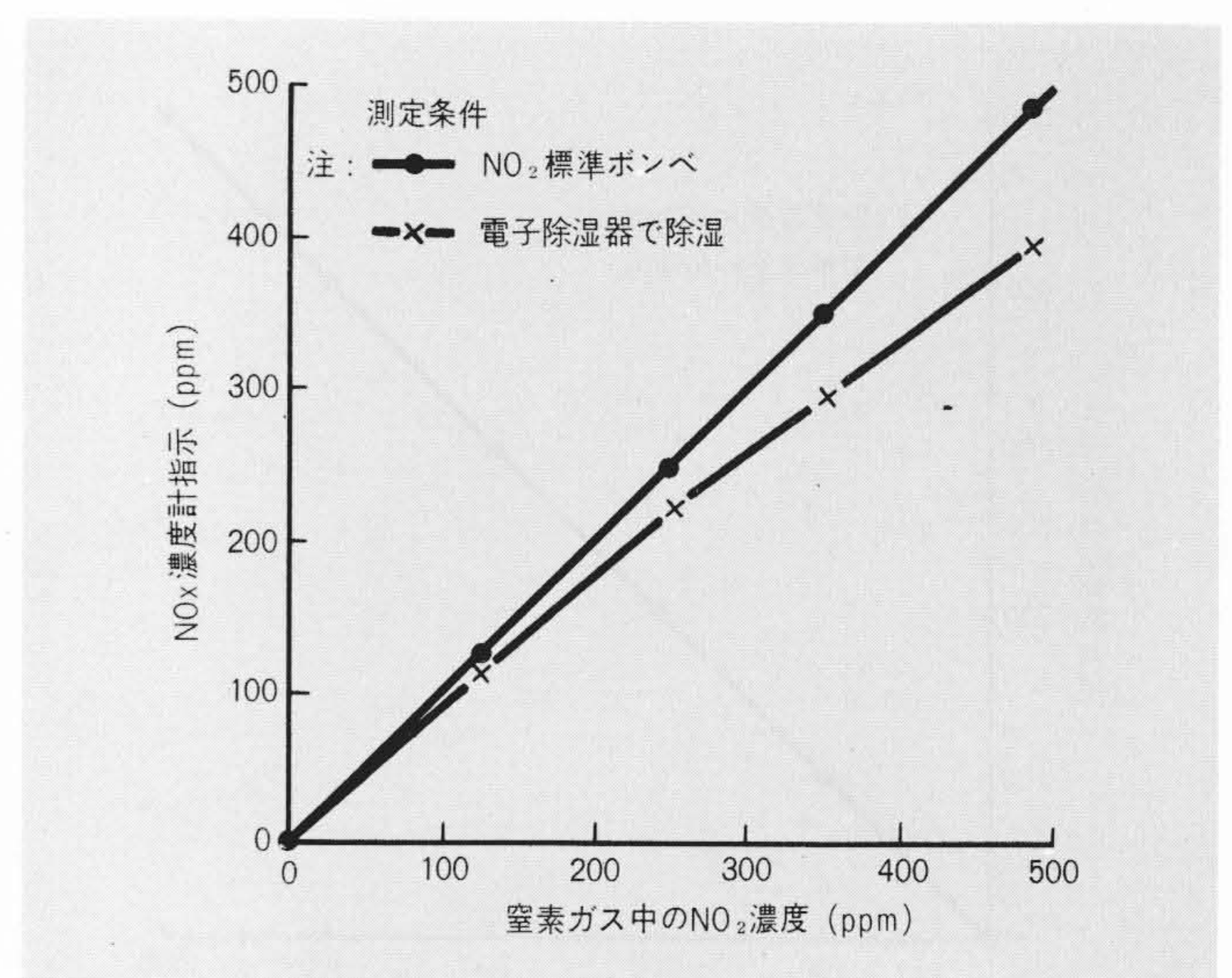


図10 電子除湿器による二酸化窒素ガスの損失 加湿した二酸化窒素について実験した。

Fig. 10 Loss of Nitrogen Dioxide by Electronic Cooler

モニアとNOxが反応すれば負の指示誤差が生ずるはずであるが、亜硫酸ガス1,050ppm、アンモニアガス140ppmの濃度において指示誤差は±1%以内であり、通常の煙道排ガスではさらにアンモニアガス濃度が低いので、問題のない影響値といえる。

NOxガス濃度計本体における共存ガスの影響は前述したように非常に少なく良好な特性であるので、次に分析計本体に測定ガスを導入するサンプリング系におけるNOx損失、特にNO₂の損失について述べる。それは、NOに比較してNO₂のほうが水への溶解度および管壁への吸着が大きいためである。損失はサンプリング系中で最低温度の部分において最大になるので、これに該当する電子除湿器による損失は図10に示すとおりである。NO₂標準ガス測定時に比較して加湿した窒素ガス混合後、電子除湿器でガス露点を2℃に下げた場合の損失を示す。低濃度時のNO₂損失は約10%であり、これは煙道排ガス中に50ppmNO₂が存在した場合にその損失はNO₂約5ppmであることを示し、実際の測定において許容内の誤差であるといえる。

3.3 化学分析値との比較

図11は、AN250形NOxガス濃度計による実ガス測定結果とJIS⁽¹⁵⁾-II法(フェノールジスルホン酸法)による分析結果との対比を示すものである。ただし、濃度条件を変化させるために煙道より排ガスを採取すると同時にサンプリング系へNOガスを導入し、見掛けの濃度変化を与えた。NOx濃度10ppm程度の差であり非常によく一致しているといえる。共存ガスは酸素16%、炭酸ガス2.4%、亜硫酸ガス250ppm程度の濃度であるが、この結果より共存ガス影響が少ないことを実証できたと考える。なお、フェノールジスルホン酸法はナフチルエチレンジアミン法⁽¹⁵⁾に比較して分析精度が良好であるので、この分析法の結果と比較した。

最後に、図12は、煙道排ガス中NOx濃度を本AN250形NOx濃度計で測定した記録例を示すものである。本図より濃度変化に追従しているのがよくわかる。

以上、オゾン酸化二波長吸光式NOxガス濃度計の動作原理、構成および諸特性について説明したが、これらよりこのNOxガス濃度計は次のような特長を有していることがわかる。

(1) 煙道排ガス中のNOx濃度を連続的に測定でき、JIS-II法

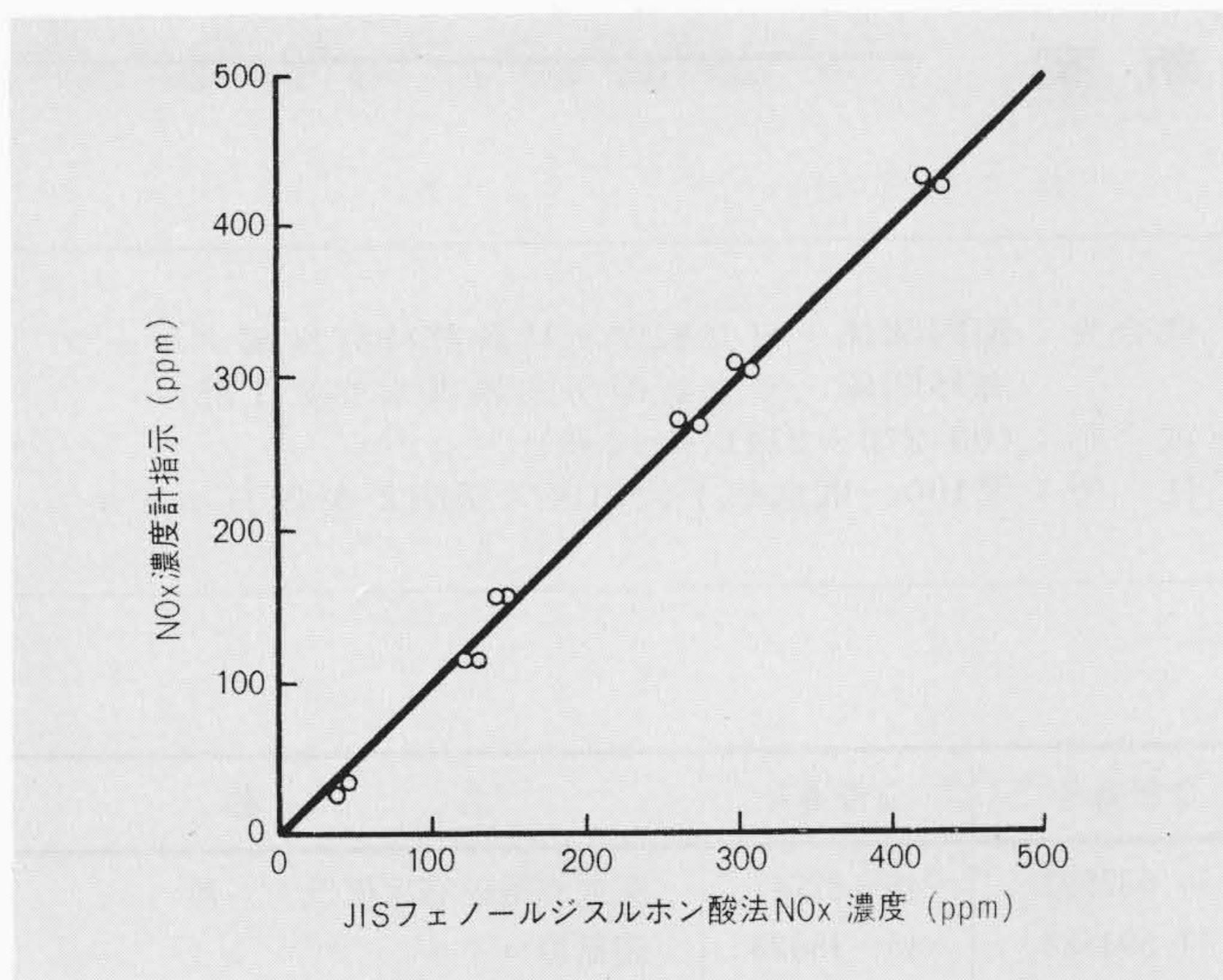


図11 化学分析値との比較 JISフェノールジスルホン酸法による化学分析値とNOxガス濃度計指示との比較を示す。

Fig.11 Comparison between NOx Analyzer Output and Chemical Analytic Value

による化学分析値とよく一致する。

- (2) 共存する水分、炭酸ガス、亜硫酸ガスおよびアンモニアガスの及ぼす影響は非常に少ない。
- (3) 測定範囲は0～500ppmまたは0～1,000ppmであり、NOx濃度に比例する出力信号が得られる。
- (4) 応答は速く、90%応答は60秒以内である。
- (5) 酸素ガス消費量は少ない。
- (6) 二波長測光を使用しているので、測定セル窓のよごれなどの影響が少なく、保守周期が長い。

それゆえ、煙道排ガス中のNOx濃度を連続的に精度良く測定するのに適したガス分析計といえる。

4 結 言

今回開発したオゾン酸化二波長吸光式窒素酸化物ガス濃度計により煙道排ガス中のNOx濃度を連続的に自動測定でき、排ガス中に共存する水分、炭酸ガスおよび亜硫酸ガスなどの干渉を受けにくいことがわかった。それゆえ、NOxの低減において正確な測定という点で本濃度計は役だつものと考ええる。

今後、NOx濃度はNOx処理技術の発達に伴い急速に低減するものと考えられるので、本NOxガス濃度計によりさらに低濃度まで測定できるように検討を進めていきたい。

参考文献

- (1) 矢田部, 「排ガス中の窒素酸化物の分析方法」, 熱管理と公害, 25, 3, 10(昭48-3)
- (2) 矢田部: 「排ガス中における窒素酸化物測定法の検討」, 火力発電24, 1, 76(Jan, 1973)
- (3) 坂田: 「窒素酸化物の測定機器について」, 熱管理と公害25, 3, 22(昭48-3)
- (4) 酒井, 中島: 「大気汚染物質とその計測技術」, オートメーション17, 6, 10(昭47-6)
- (5) T.C.Hall, Jr and F.E.Blacet, "Separation of the Absorption Spectra of NO₂ and N₂O₄ in the Range of 2400-5000 Å", J. Chemical Physics 20, 11, 1745(Nov, 1952)
- (6) B.Chance, Rapid and Sensitive Spectrophotometry. A Double Beam Apparatus", Rev, Sci. Instr22, 634(Aug, 1951)
- (7) 柴田, 古川「二波長分光測光法」, 化学と工業23, 668(昭45-6)
- (8) 本川, 黒石ほか: 「二波長測光を用いた自記分光光度計」, 日立評論52, 11, 34(昭45-11)
- (9) 菅原, 小松ほか: 「二波長ガス分析計」, 応用物理42, 506(昭48-5)
- (10) 小松, 菅原ほか: 「排ガス用窒素酸化物濃度計」第15回自動制御連合講演会, 533(1972)
- (11) 中島: 「赤外線分光器による自動車排気ガスの分析」分析機器6, 320(昭43-5)
- (12) 酒井, 笹間ほか: 「環境汚染の計測とそのシステム化」日立評論54, 6, 80(昭47-6)
- (13) 菅原, 小松ほか: 「工業用二波長光電式分析計」第11回SICE学術講演会, 369(1972)
- (14) 石黒: 光学, 259, (昭37, 共立出版)
- (15) JIS K0104 「排ガス中の窒素酸化物分析方法」, (1968)

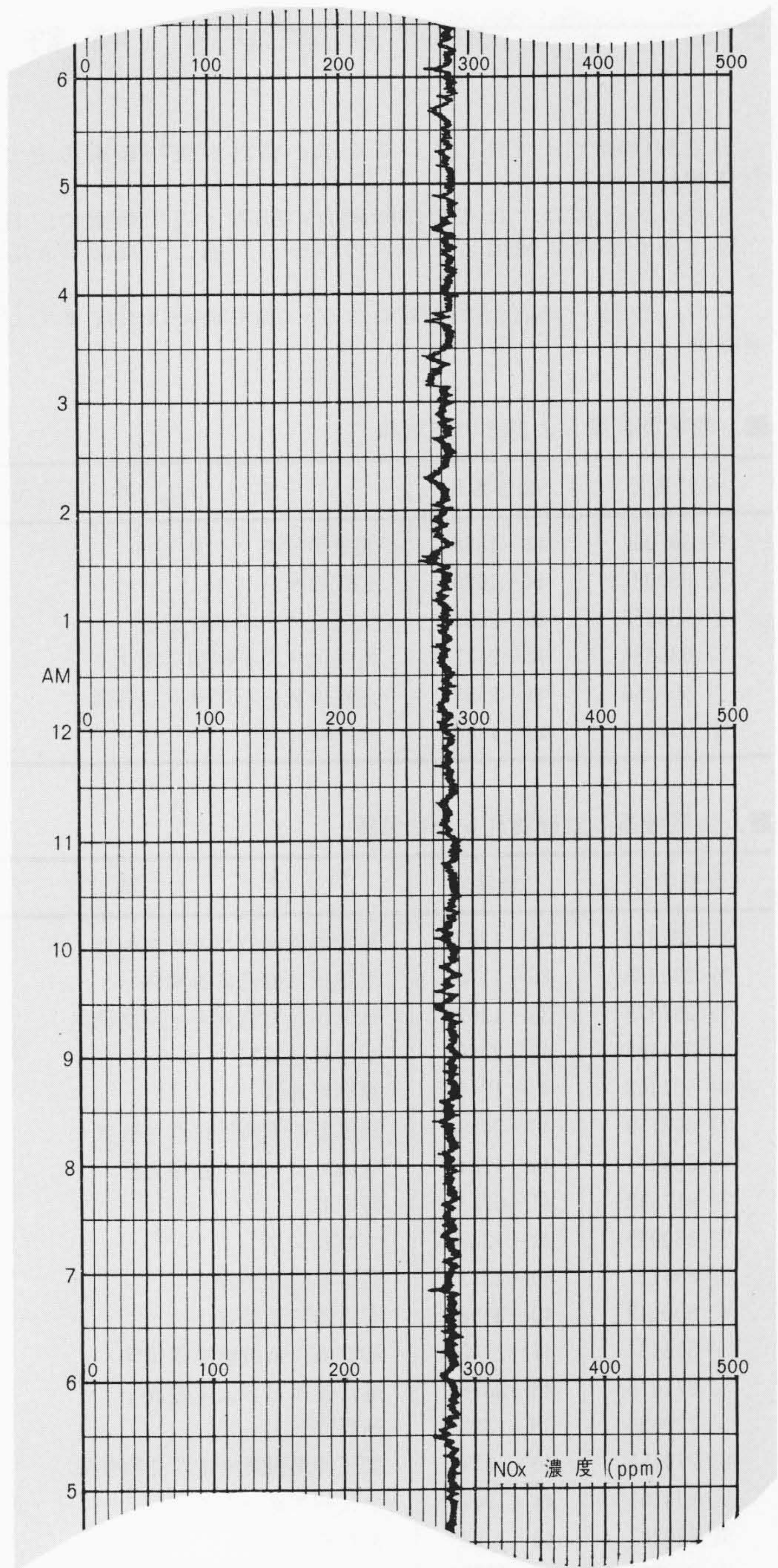


図12 実ガス中NOx濃度の記録例 約12時間NOx濃度を記録したものでよく濃度変化に追従している。

Fig.12 Chart Record of NOx Concentration in Stack Gas