

空気分離装置用ガス分析計

Gas Analyzers for Air Separation Plants

岩 淵 芳 雄* 川 嶋 勲**
Yoshio Iwabuchi Isao Kawashima

内 容 梗 概

最近酸素および窒素の需要が増加し、空気分離装置の増設が盛んである。それに伴って連続分析を可能とする実用性のある酸素純度計、窒素純度計の開発が要望されている。

そこで空気分離装置より得られる98%以上の高純度の酸素中の不純ガスはアルゴンであるから、純粋の酸素と被検ガスとの熱伝導率を比較測定するようにした酸素純度計を開発した。

また、窒素中の不純ガスは酸素であるので、被検ガスに水素を混合して被検ガス中の酸素を水素と反応させた場合の水素の消費量が酸素含有量によって決まることを利用し、反応前後の混合ガスの熱伝導率の比較測定から酸素を検出するようにした窒素純度計を製品化した。

これらは発信器、電源部および記録計よりなり、構造は簡単で、また、取扱も容易で、かつ零チェックが切替コックの操作だけで行えるなどの特長を有する。測定範囲は酸素純度計が98~100 vol% O₂、窒素純度計が99~100 vol% N₂である。

1. 緒 言

最近化学工業、金属工業などにおける酸素、窒素の需要は極度に増大しており、それに伴って酸素および窒素を製造する空気分離装置の増設はめざましいものがある。そのためこれらのプラントの運転管理用計器として連続分析を可能とする酸素、窒素純度計の開発が要望されている。

空気分離装置より得られる酸素は普通99.5 vol%以上の高純度酸素であるが、従来このような高純度用酸素純度計がなかったため、大部分手動によるガス吸収分析法が採用されていた。しかしこの方法では連続分析が不可能であるばかりでなく、高精度を期待できない欠点がある。そこで筆者らは98 vol%以上の高純度の酸素中の不純ガスは大部分アルゴンであることに着目し、熱伝導形の酸素純度計の開発を行い、十分実用しうるものを完成した。

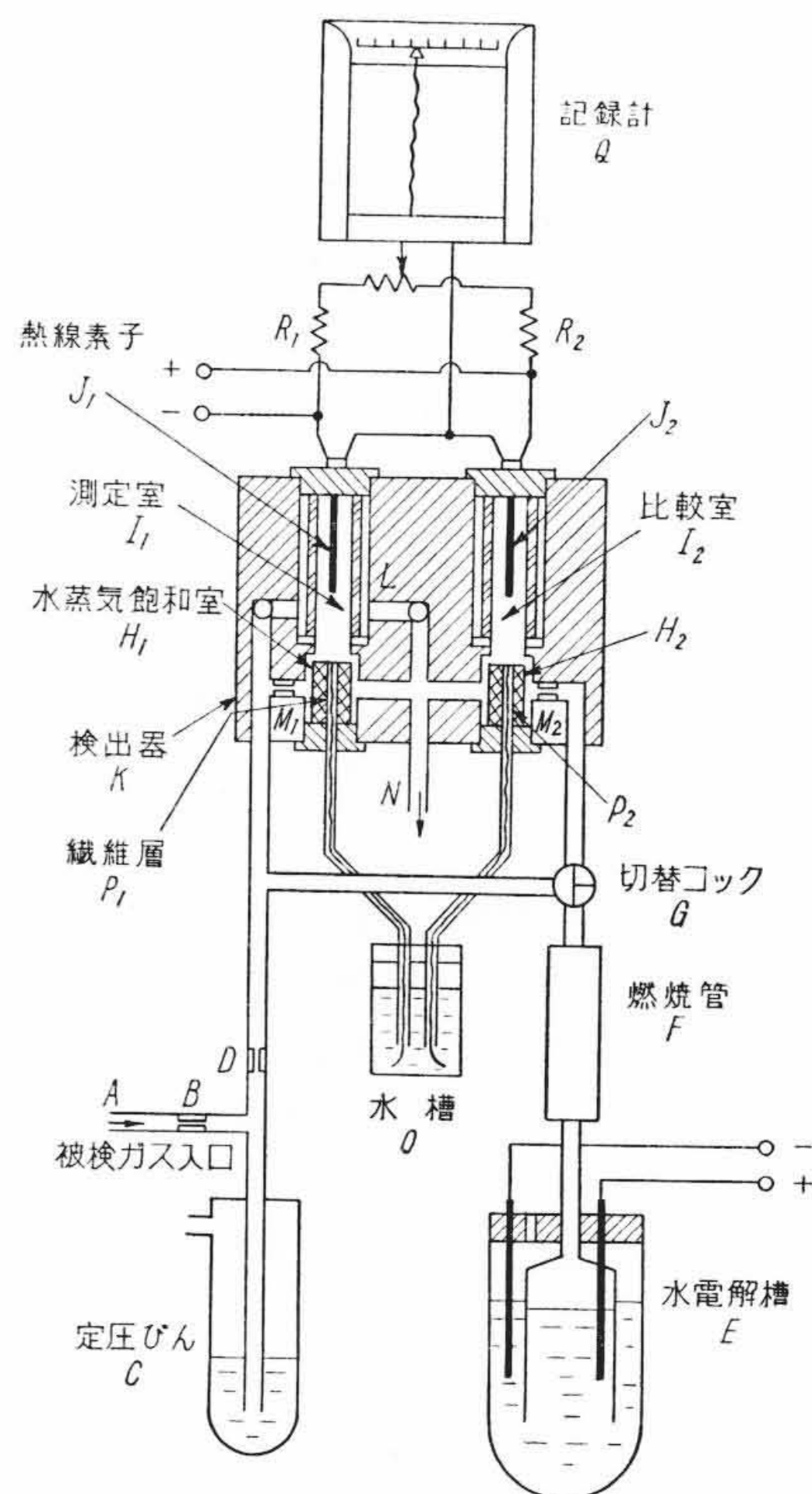
一方窒素純度計については従来より使用されているものに反応熱形のものがあるが、これは被検ガスの消費量が大きいため大型の水素発生用水電解槽が必要になり、かつ、応答が遅い欠点がある。そこで被検ガス(不純ガスとして酸素を含んでいる窒素)を水素と混合し、この混合ガスと触媒を用いて酸素と水素とを反応させて含有酸素とこれと等価の水素とを水蒸気とした混合ガスとの熱伝導率を比較測定するようにした窒素純度計を開発した。

これら酸素純度計、窒素純度計は開発後長期間にわたり実際のプラントに取り付けて実用試験を行った結果、きわめて良好な結果が得られ、空気分離装置用ガス分析計として十分実用しうるものであることが確認できたので、その原理、構造、諸特性について紹介し、参考に供する次第である。

2. 酸素純度計

2.1 測定原理

この酸素純度計は空気分離装置より得られる98 vol%以上の高純度酸素中の不純ガスは大部分アルゴンであって、アルゴンの熱伝導率は酸素を1とすると約0.69であることを利用し、水電解槽より発生する酸素を精製した純度100%の酸素と被検ガス(純度を測定しようとする酸素)との熱伝導率の差を熱線を使用したブリッジを用いて比較測定するようにした熱伝導形ガス分析計で、測定範囲は



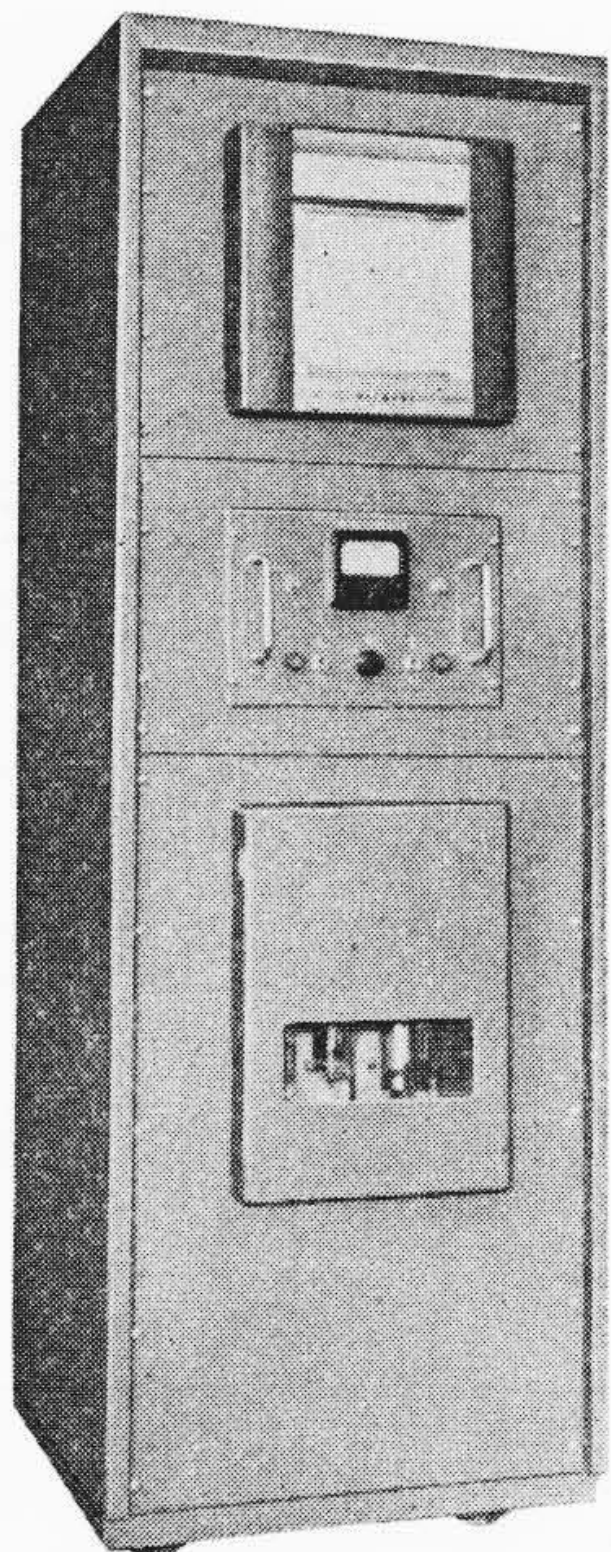
第1図 酸素純度計の動作原理図

98~100 vol% O₂である。

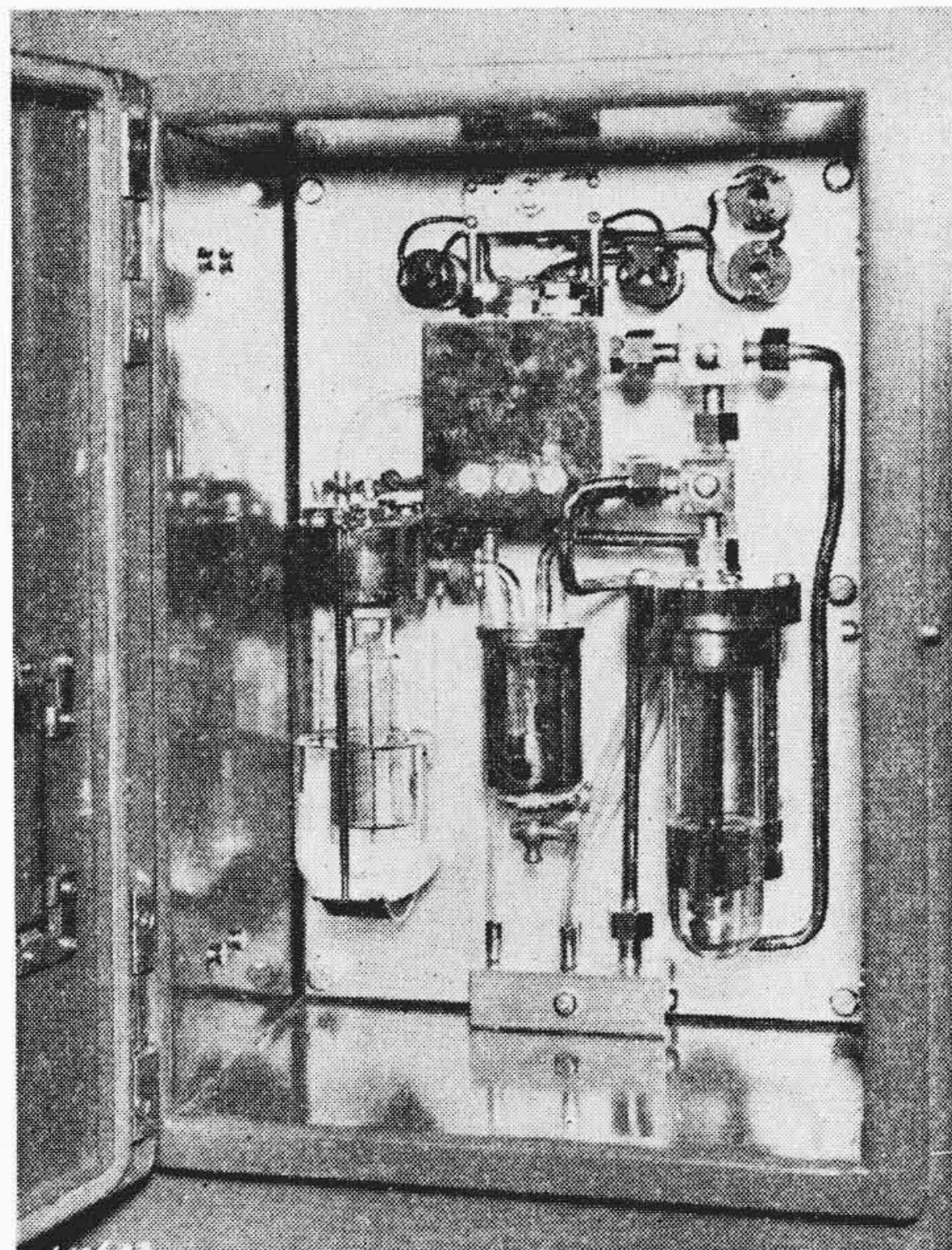
第1図は動作原理説明図で、まずAより流入した被検ガスを定圧びんCの作用によって一定圧力とし、ガスの大部分は検出器K内に設けてある主流路Lを経てNより大気へ放出し、一部分のみ絞りM₁を経て水蒸気飽和室H₁に導き、ここで湿度100%のガスとして測定室I₁内のガスを置換後、Nより大気へ放出する。絞りB、Dはガスの入力圧が変動しても出力圧がほぼ一定になるようにするためのものである。いっぽう水電解槽Eで発生した酸素は触媒を入れてある燃焼管Fに導き、ここで酸素中に混入している微量の水素を酸素と反応させて水として除去し、完全に100%の酸素とする。この酸素を切替コックG、絞りM₂を経てH₂と同一構造の水蒸気飽和室H₂に流入させ、湿度100%の酸素として比較室I₂のガスを置換し、被検ガスといっしょにNより大気へ放出する。以上により測定室は常に

* 日立製作所日立研究所

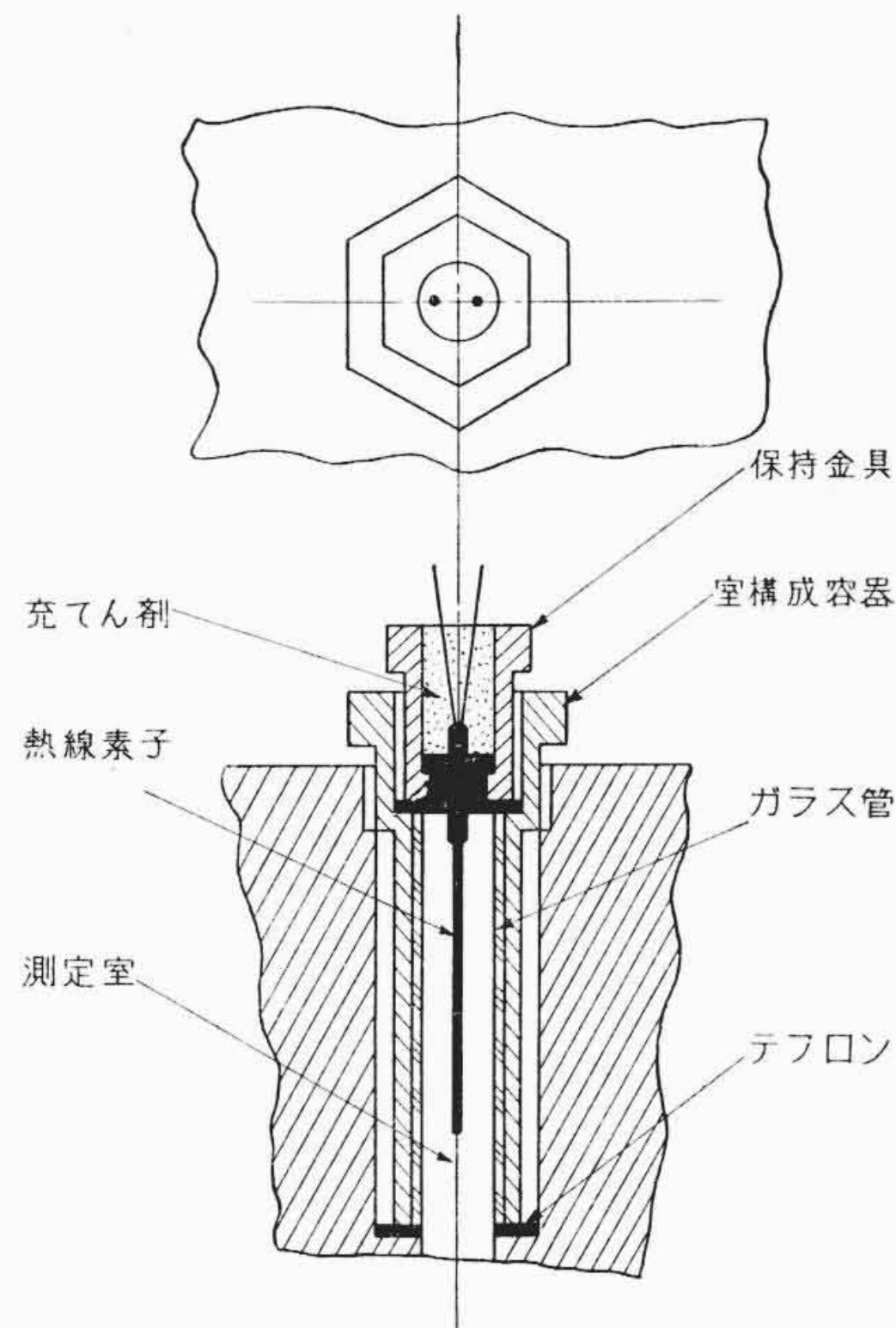
** 日立製作所那珂工場



第2図 酸素純度計の外観



第3図 酸素純度計発信器の外観



第4図 測定室の構造説明図

ブロック温度で湿度100%の被検ガスで、また、比較室は酸素で満たされる。測定室と比較室とには熱線素子 J_1 , J_2 があり、これらと固定抵抗 R_1 , R_2 とで構成されている直流ブリッジにより被検ガスと純粋の酸素との熱伝導率を比較測定する。切替コック G はブリッジの零点を調整する場合に使用するもので、コックを被検ガスが測定室と比較室とに流れるように切替えると、測定室と比較室とが同じ被検ガスで満たされるから、この状態で零点調整ができる。

2.2 構造

第2図は酸素純度計の外観図である。全体は発信器、電源部および記録計よりなり、これらがキュービクルに取り付けてある。以下各部の詳細について述べる。

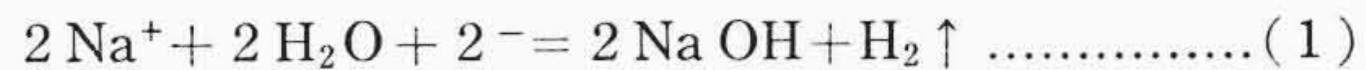
2.2.1 発信器

第3図は発信器の外観図で、発信器を構成している主要な部分は検出器、定圧びん、水電解槽、燃焼管、切替コック、水槽などである。検出器は $60 \times 70 \times 78$ の直方体の銅製ブロックで、これに比較室、測定室を構成する金具がそう入してあり、また、水蒸気飽和室およびガス通路が設けてある。そして全体を常に一定温度に保持するための恒温装置が後面に取り付けてある。比較室と測定室とは同一構造で、第4図に示すように、ガラス管をエポキシレジンでつけてある金属製の中空円筒部を有する室構成容器に熱線素子を充てん剤で固着した熱線素子保持金具をねじ込んだものをブロックの対称の位置に設けた穴にそう入し、測定室および比較室を構成させてある。このような構造にしてあるため、周囲温度の変化などによる指示変動をきわめて小さくすることができ、また、室内壁の温度がブロック温度より多少高くなるので水滴付着による指示のふらつきを防止できるなどの特長がある。熱線素子はガラス膜で絶縁した白金管に細い白金熱線をコイル状に巻き、さらにその上をガラス膜で被覆したもので、その電気抵抗値は 0°C で $50\ \Omega$ である。

次に水蒸気飽和室について述べる。この酸素純度計は酸素と被検ガス(酸素とアルゴンの混合ガス)との熱伝導率を比較測定する方式のものであるが、水蒸気の熱伝導率はアルゴンに近い値であるから、測定室の被検ガスと比較室の酸素とは湿度が正確に一致していることが必要である。湿度を一致させる方法としては二つ考えられ、その一つは両室のガスの湿度を100%にすることで、

他は乾燥剤を用いてある一定の湿度に保つ方法である。しかし後者は取扱上不便であるから、本酸素純度計では前者の方法を採用してある。次にその具体的方法について述べる。すなわち、第1図に示すように検出器に流入した被検ガスの大部分を主流路に流し、一部分のガス(5~6 cc/min)のみ絞り M_1 を経て水蒸気飽和室 H_1 に導き、一方水電解槽よりの酸素は絞り M_2 を経て水蒸気飽和室 H_2 に導き、ここで流入ガスの湿度を常にブロック温度で100%になるようにする。 H_1 , H_2 はそれぞれ測定室、比較室の真下に設けてあり、ここには水槽 O 内の水で常に湿潤状態に保ってある水蒸気飽和用繊維層 P_1 , P_2 がそう入されていて、繊維層の構造は効果的に水蒸気が飽和するように工夫してある。なお、絞り M_2 は切替コックを検定に切替えたときに水蒸気飽和室 H_1 , H_2 に流入する被検ガス流量がほぼ等しくなるようにするためのものである。

水電解槽は第3図のように金属部分とガラス容器とからなり、電極は白金を使用してある。ただし、酸素発生用電極はその先端が酸素補集用ガラスペルの先端と一致する長さになっている。その理由を次に説明する。水電解槽において水素発生用電極(陰極)では

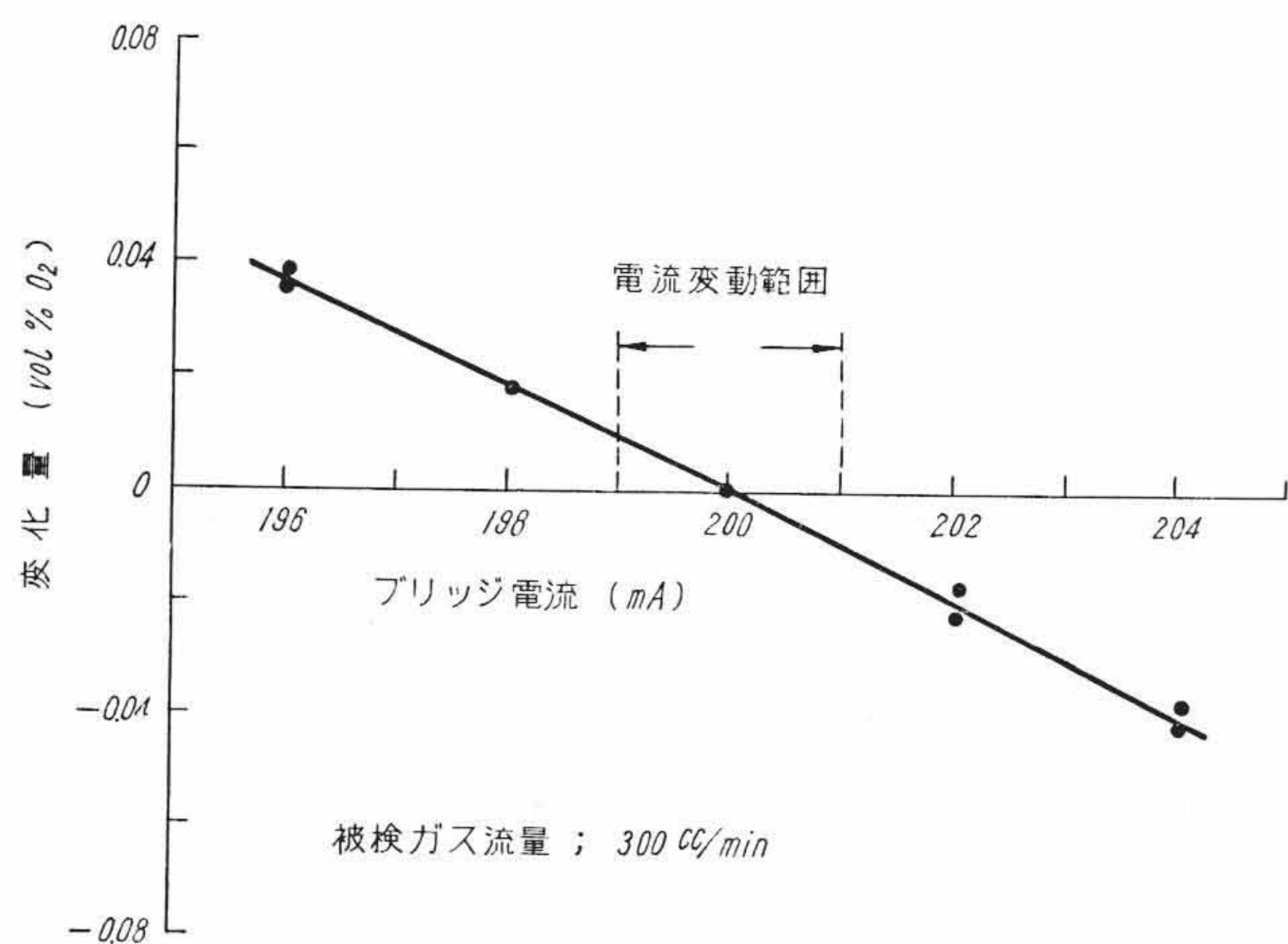


の式で表わされる反応により水素を発生し、かつ、カ性ソーダ(NaOH)ができ、酸素発生用電極(陽極)では

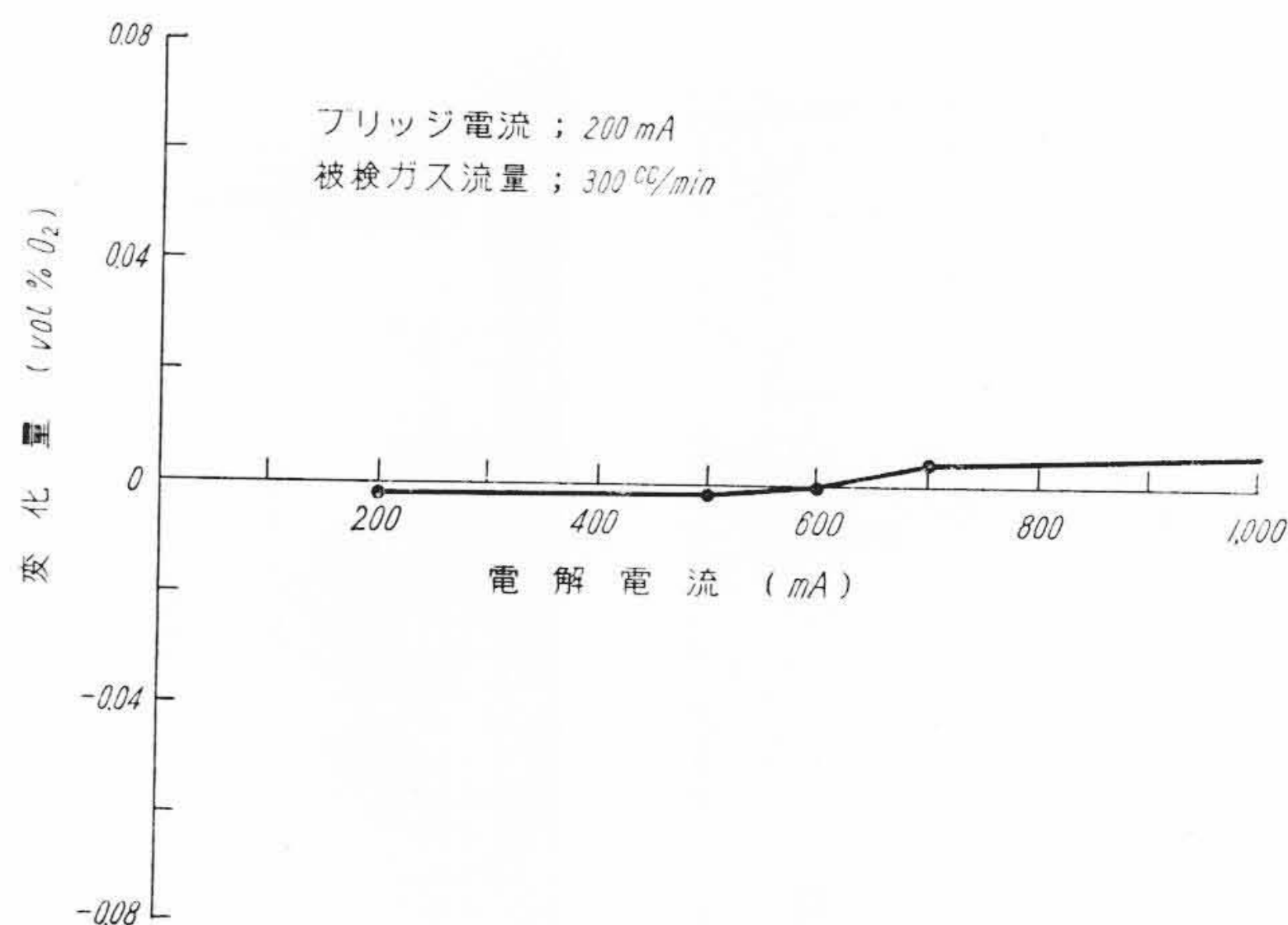


の反応により酸素を発生し、水ができる。ところで水はカ性ソーダの水溶液より軽いため、ベル内の電極棒先端より上層部の電解液はしだいに水で薄められ、しかも拡散による混合速度より水で薄められる速度が早いため、時間とともに上層部の電解液はますます水で薄められ、抵抗増大により電解電流が減少し、ついには二つの液相に分離するに至る。このような現象が起るのを防止するためには電解液を強制的にかき混ぜればよく、前述のような構造にすると電極先端より発生する酸素によるかくはん作用でその目的が効果的に達せられる。

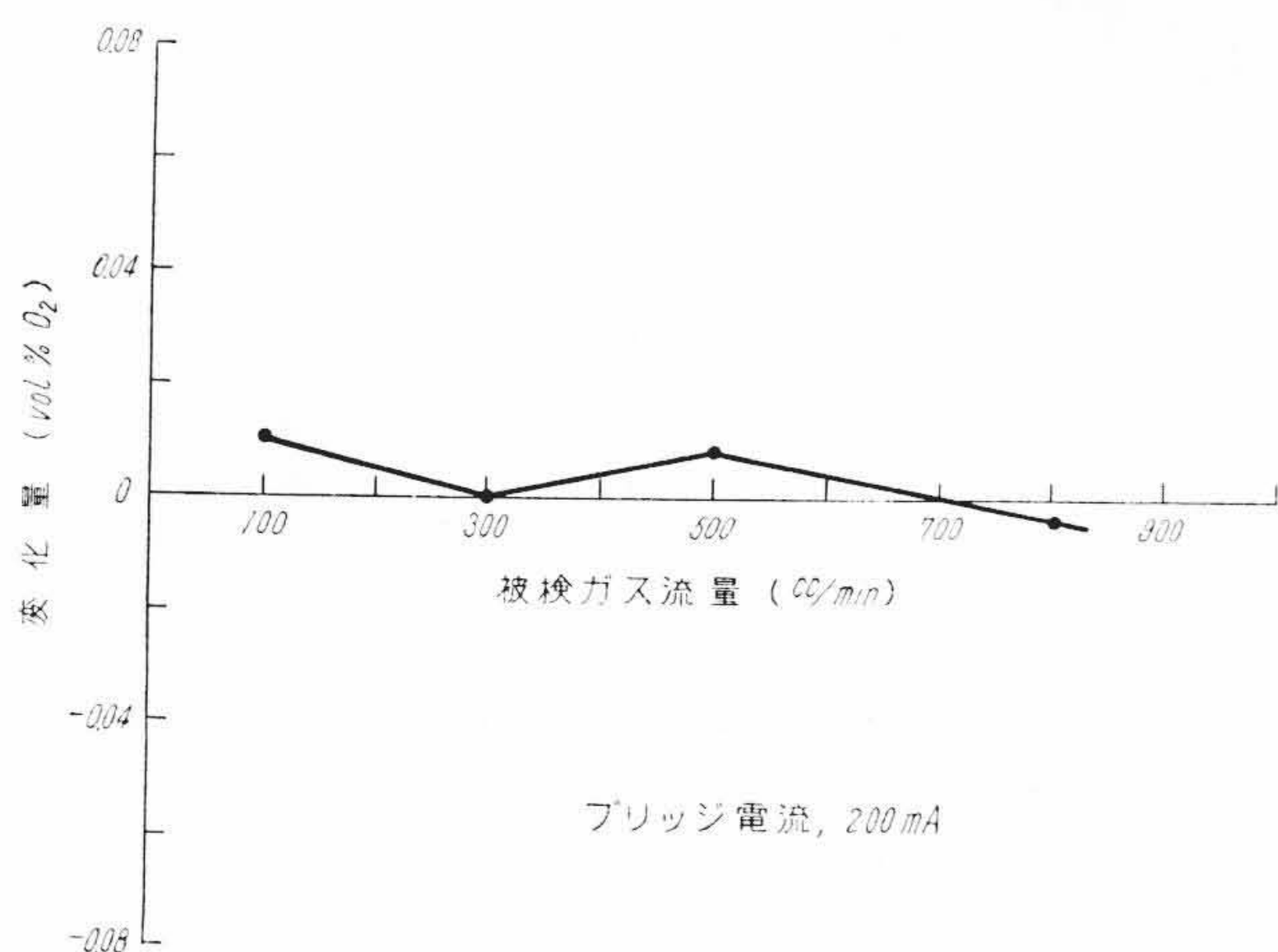
燃焼管は水電解槽より発生する酸素中に微量含まれている水素を酸素と反応させて水として除去するためのもので、内部には直径約3 mm、長さ4 mmのアルミナの円柱状のペレットに白金を



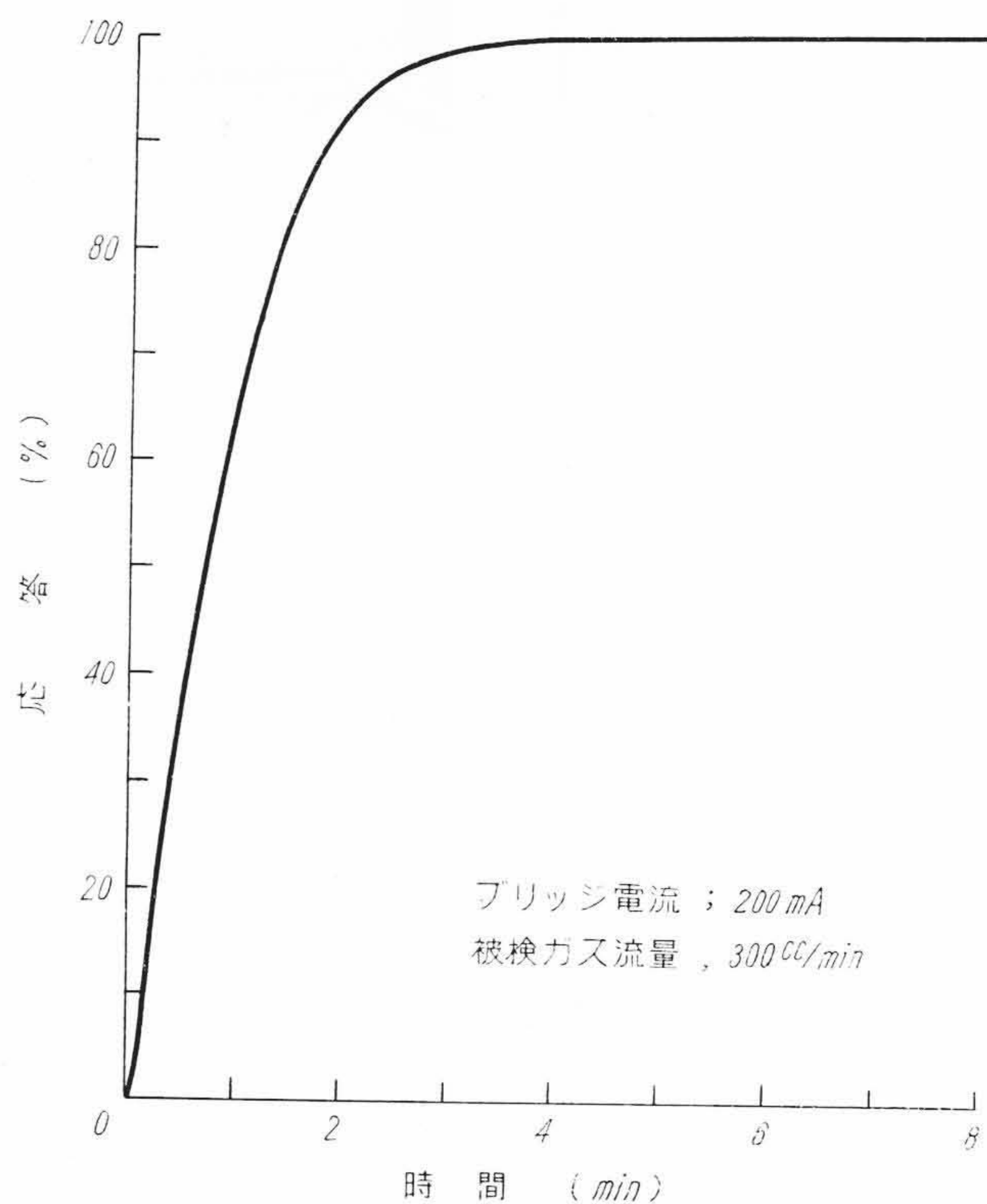
第5図 ブリッジ電流による零変動



第7図 酸素発生量による指示変動



第6図 被検ガス流量による指示変動



第8図 応答特性

塗った触媒が充てんしてあり、約 200°C に加熱されている。

このほか発信器には検出器の水蒸気飽和室に設けてある繊維層を湿潤させるための水を入れた水槽、被検ガスの流量を一定にするための定圧びん、零チェック用の切替コックなどがある。

2.2.2 電源部

電源部には検出器を動作させるためのすべての電源、すなわち、ブリッジと水電解槽用の直流電源および恒温用ヒータと燃焼管ヒータ用の交流電源が用意されている。なお、ブリッジ用電源としては出力 200 mA のトランジスタ定電流装置が用いてある。

2.2.3 記録計

記録計は VKP₃₂ 形電子管式自動平衡記録電位差計で、目盛範囲は $98\sim 100\text{ vol\% O}_2$ 、1 目盛は $0.05\text{ vol\% O}_2$ になっている。

2.3 特性

酸素中のアルゴン濃度と出力との関係は完全に直線関係となり、アルゴン $2\text{ vol\%}$ のときの出力は約 8 mV で、被検ガスとして空気を用いた場合の出力は約 50 mV である。

第5図はブリッジ電流を変えた場合の零変動で、定電流装置の電流変動範囲(定格値の $\pm 0.5\%$)での零変動は $\pm 0.01\text{ vol\% O}_2$ (フルスケールの $\pm 0.5\%$) である。

被検ガス流量は定圧びんを用いることにより、ほぼ一定、(約 300 cc/min) に保ってあるが、水蒸気飽和が不十分である場合はガスの湿度が流量によって変り、指示変動を生ずることが考えられるので、これを確かめるため一応被検ガスの流量の影響を調べた。第6

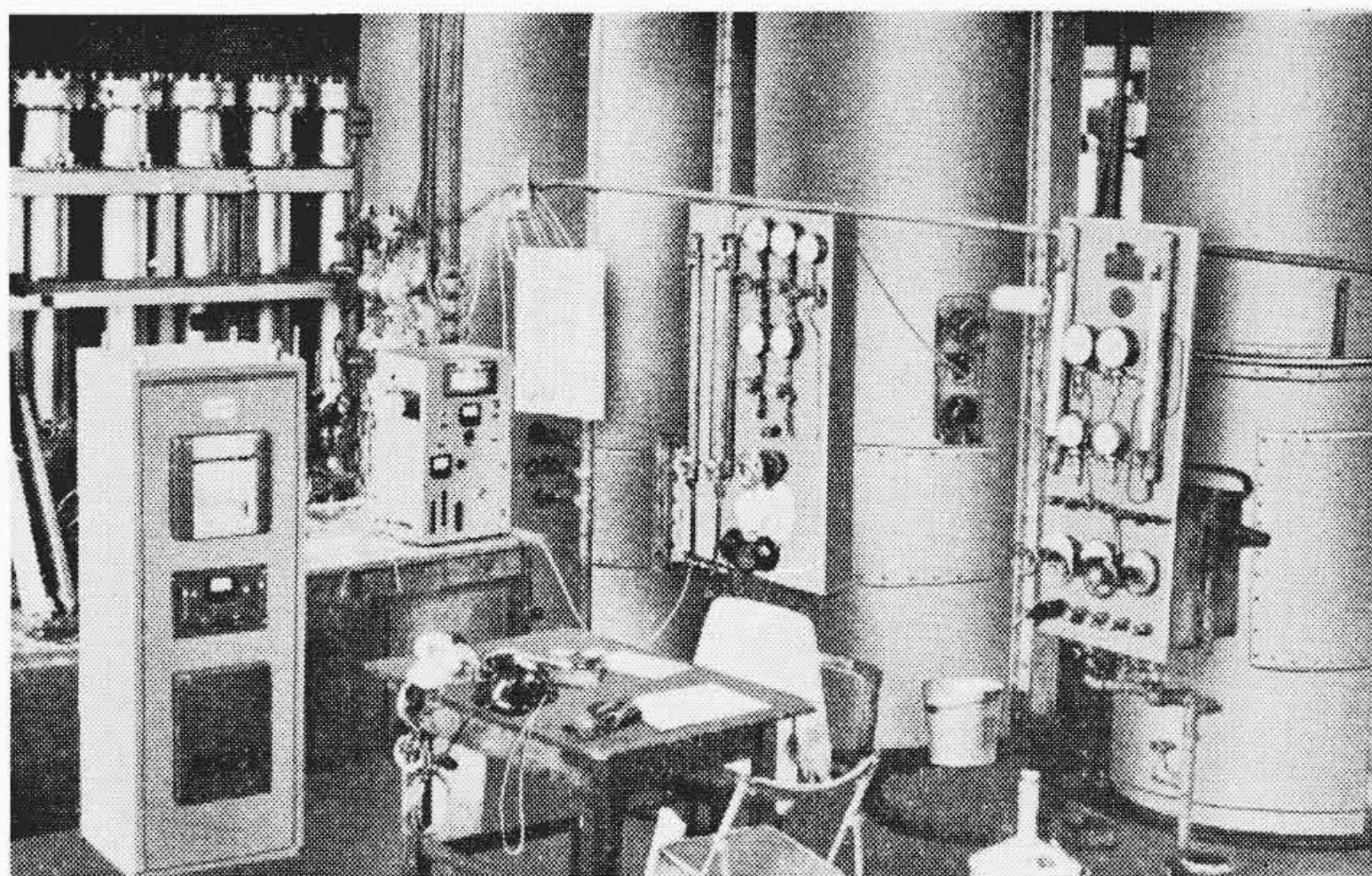
図はその結果である。これより明らかなように、広範囲の流量変化による指示変動はきわめて小さく、良好な結果を示している。これは水蒸気飽和室で常に湿度 100% のガスが得られていることを示す。

第7図は水電解槽の酸素発生量の影響で、電解電流が広範囲に変化しても、それによる指示変動はほとんどない。このことは燃焼管にて完全に水素が除去されていて、かつ、水蒸気飽和室にて常に湿度 100% の酸素が得られていることを示している。

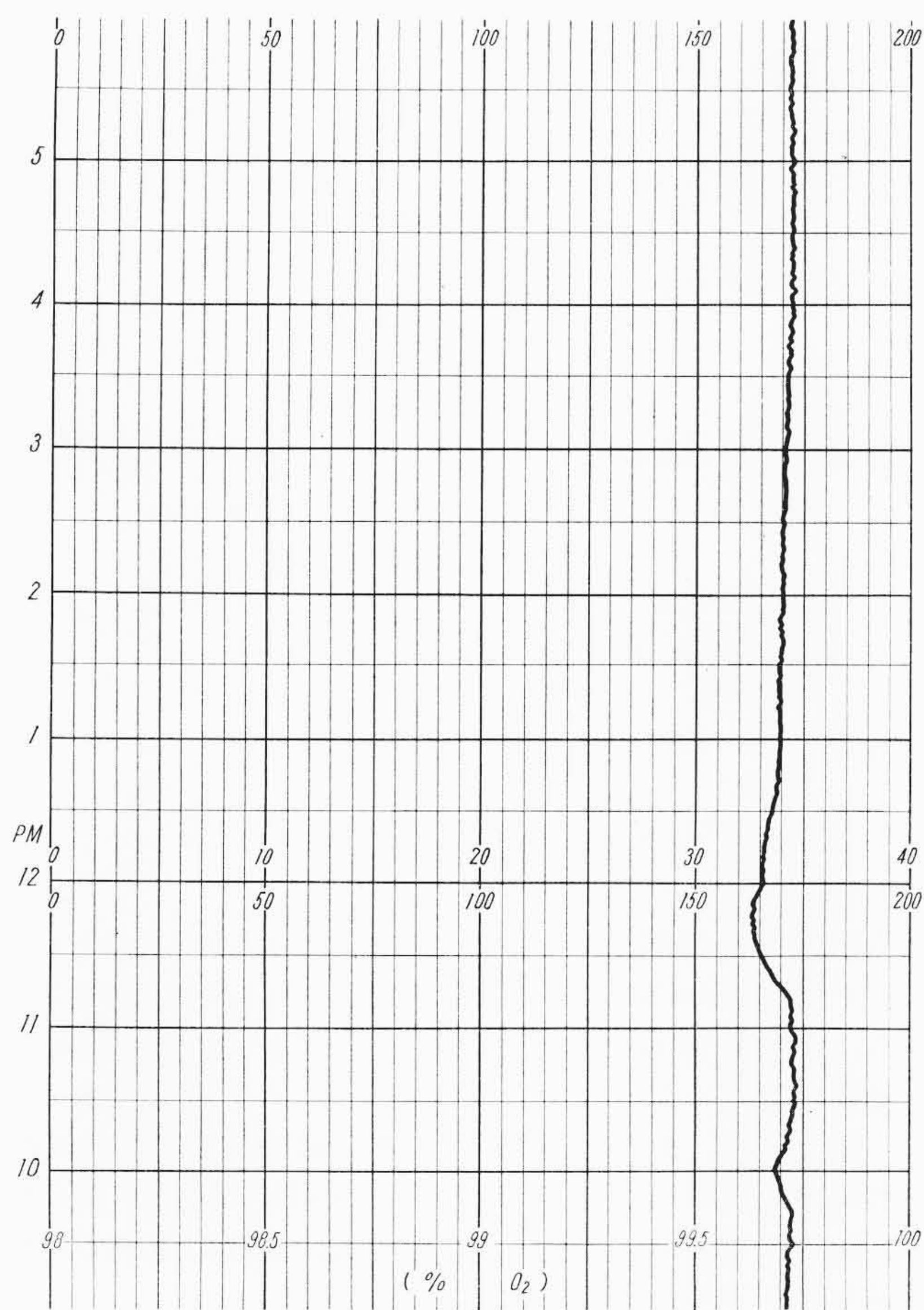
第8図は応答特性で、水蒸気飽和室に流入する被検ガス量を $5\sim 6\text{ cc/min}$ に押えているので、比較的応答が遅い。この点さらに改良の必要があると考えている。

2.4 実用試験

本酸素純度計は開発後日立酸素株式会社のご好意により、同社の空気分離装置より得られる酸素の分析に使用し、半年以上実用試験を行った。その結果好成績をおさめ、実用性が確認できた。第9図は現地の外観で、第10図は記録の一例である。



第9図 酸素純度計の使用状況



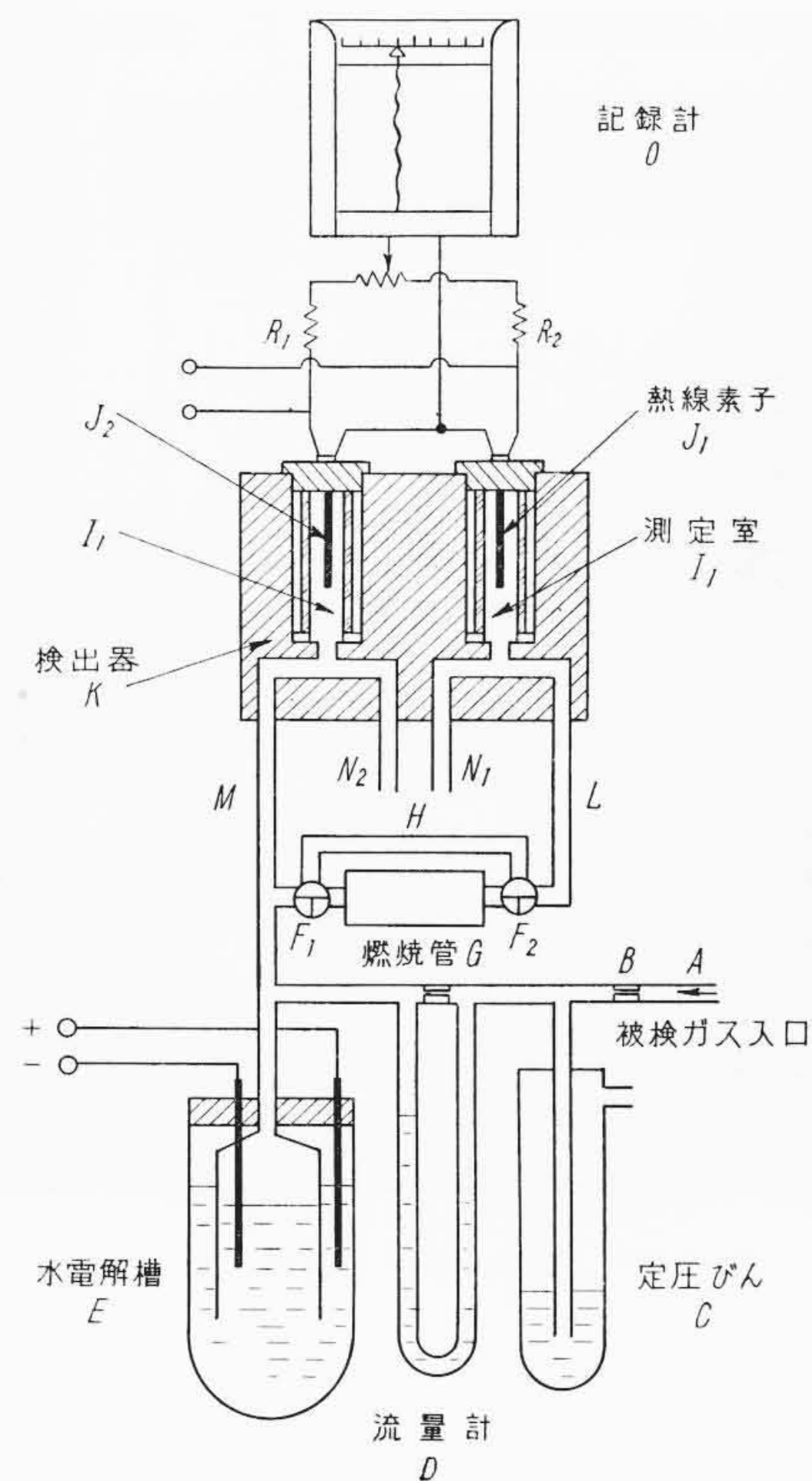
第10図 記 録 例

3. 窒素純度計

3.1 測 定 原 理

ここで述べる窒素純度計は、空気分離装置より得られる窒素中に微量含まれている酸素量を検出して窒素純度を測定する熱伝導形のガス分析計である。

この動作原理を第11図により説明する。まず、Aより導入した被検ガス(窒素と酸素との混合ガス)を定圧びんCを用いて一定流量とし、その流量を流量計Dで監視する。この被検ガスに水電解槽よりの水素を混ぜてから2分し、いっぽうの混合ガスは燃焼管Gに導き、ここで被検ガス中の酸素を水素と反応させて水とし、これをパイプLを経て測定室I₁に導入し、他方の混合ガスはそのままパイプMを経て比較室I₂に導入し、不用になったガスはN₁, N₂より大気へ放出する。このようにすると比較室内のガスは窒素—酸素—水素



第11図 窒素純度計の動作原理図

混合ガスとなり、測定室内のガスは窒素—水素—水蒸気混合ガスとなる。しかして燃焼管内にて



なる反応が起るため、被検ガス中の酸素量の2倍の水素が消費され、それと等しい容積の水蒸気ができる。そのため測定室内のガスは比較室内のガス中の酸素とこれの2倍の容積の水素が酸素の2倍の容積の水蒸気に置き変わったものとなる。ところで窒素と酸素との熱伝導率はほとんど等しいから、測定室内のガスは比較室内のガスの酸素量の2倍の水素が水蒸気に置き変わったものと考えてよい。したがって後述するように両室のガスの熱伝導率の差は被検ガス中の酸素濃度にほとんど比例するから、それを熱線式ブリッジ回路を用いて比較測定し、窒素純度を求めることができる。

いま被検ガスの流量を V (cc/min), 酸素分圧を P_0 , 水蒸気分圧を P_W とし、水素混入量を W (cc/min) とすれば、比較室および測定室内の混合ガスの水素分圧および水蒸気分圧はそれぞれ

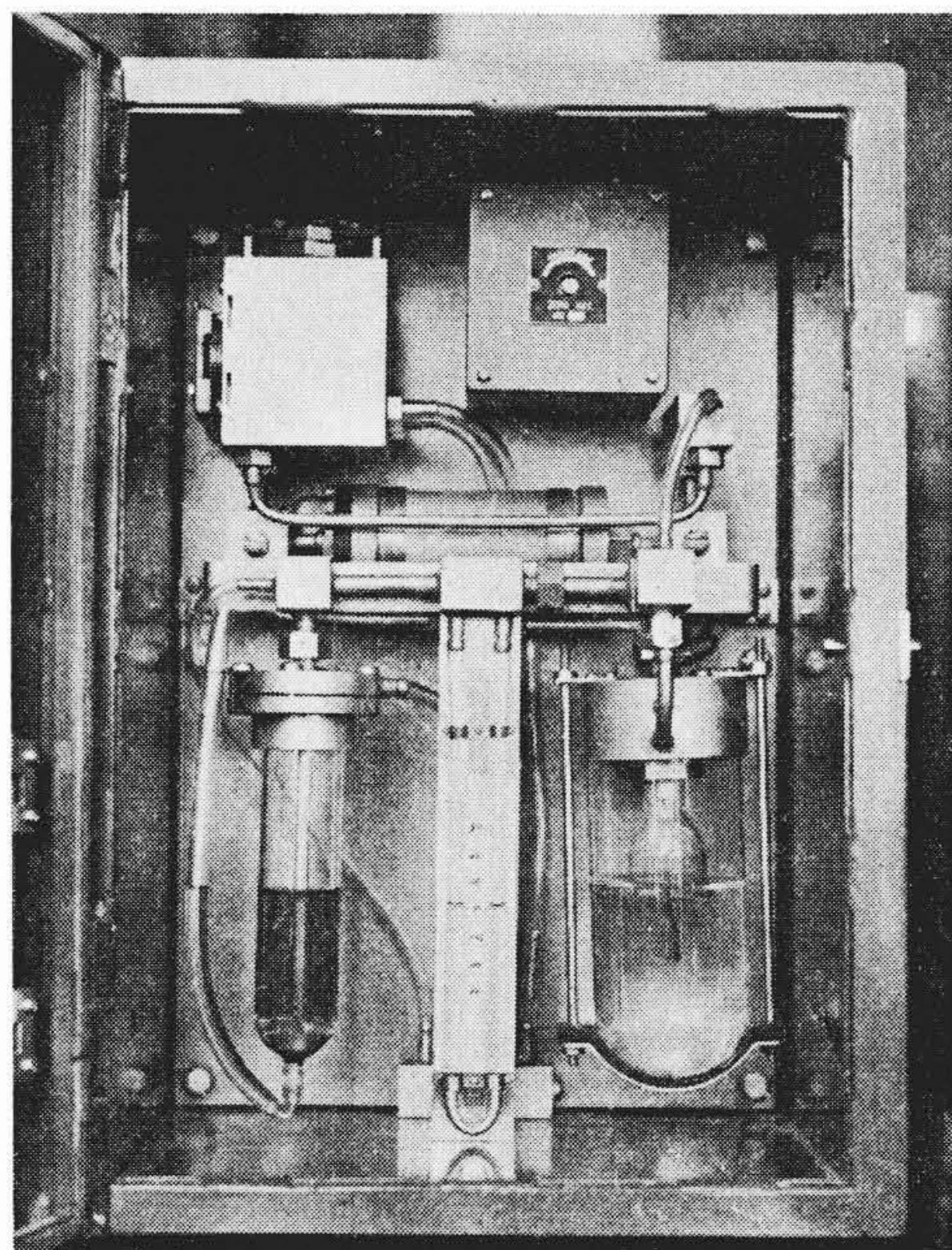
$$P_{H'} = \frac{W}{V+W} \dots\dots\dots (4)$$

$$P_{W'} = \frac{V P_W}{V+W} \dots\dots\dots (5)$$

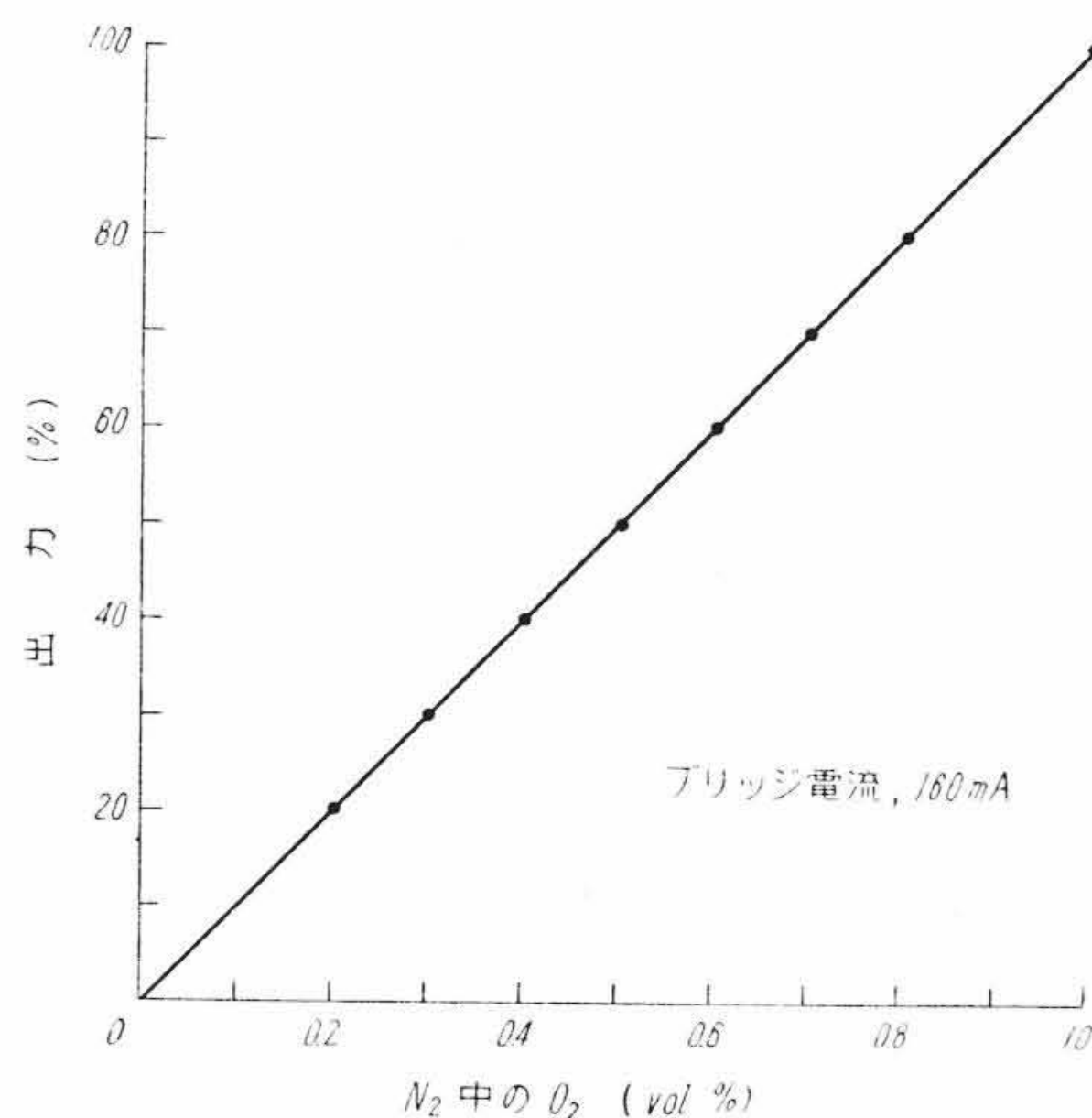
$$P_{H''} = \frac{W - 2 V P_0}{V+W - V P_0} \dots\dots\dots (6)$$

$$P_{W''} = \frac{V P_W + 2 V P_0}{V+W - V P_0} \dots\dots\dots (7)$$

ここに $P_{H'}$, $P_{H''}$: 比較室および測定室内のガスの水素分圧
 $P_{W'}$, $P_{W''}$: 比較室および測定室内のガスの水蒸気分圧
 となる。 V および W が一定ならば(4)式より $P_{H'}$ は一定となるから、両室のガスの水素による熱伝導率の差は $P_{H''}$ によって決まる。 $P_{H''}$ は(6)式よりわかるように P_0 に完全に比例しないが、直線関係よりの偏差は最大0.3% (フルスケールのときの両室の水素分圧の差に対する割合)である。一方 $P_{W''}$ についてもほぼ同様で、熱伝導率の差のみを問題とする熱伝導形ガス分析計ではこの程度の偏差



第12図 窒素純度計発信器の外観



第13図 出力特性

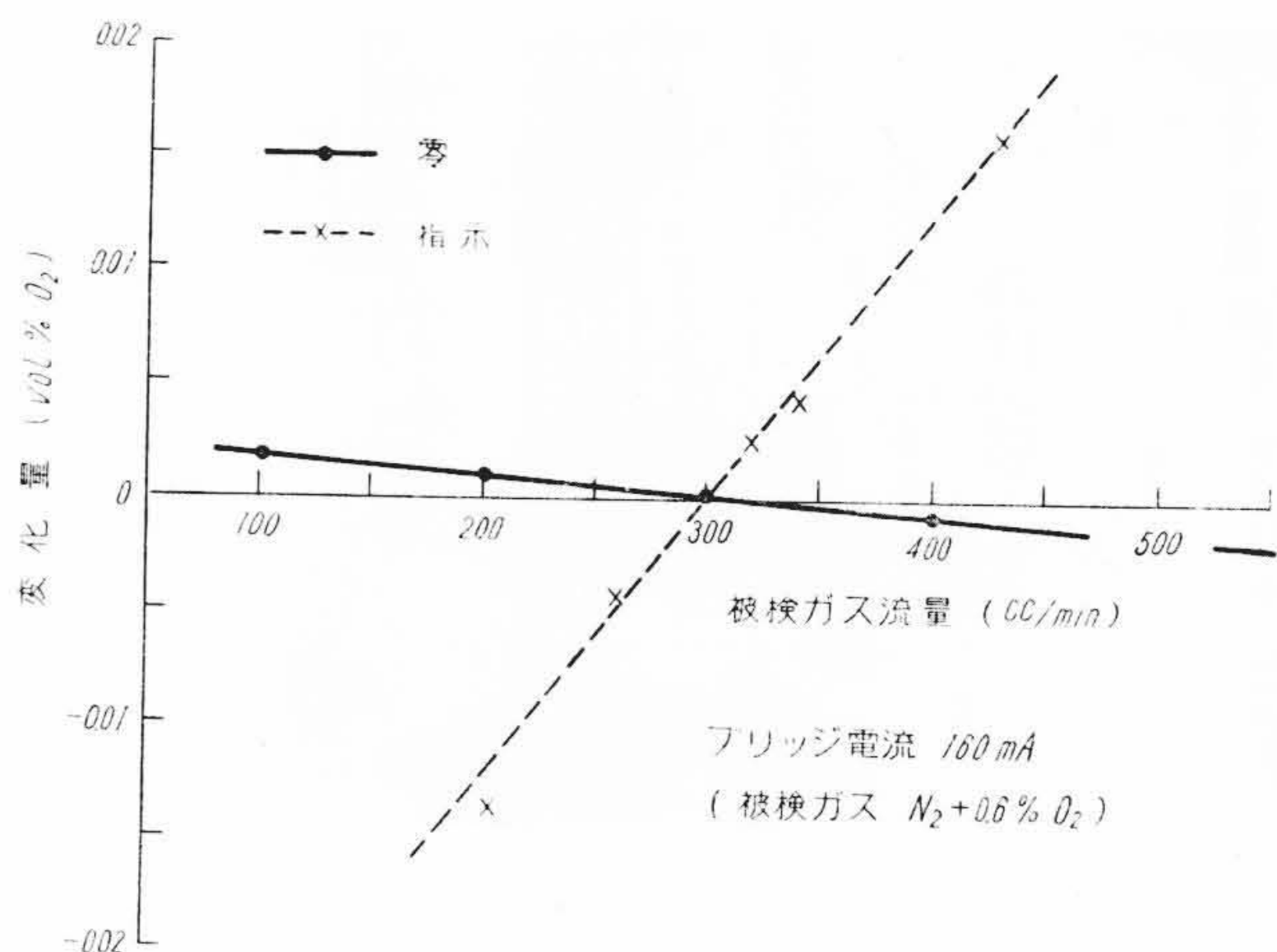
による水蒸気の影響は無視して考えてよい。したがって両室の混合ガスの熱伝導率の差は被検ガス中の酸素分圧に比例するものとして均一目盛にすることが可能である。なお、 V 、 W が変化した場合は計算では10%変化により測定値の約0.5%の誤差を生ずるが、この程度なら簡単な流量制御を行えば解決できる。

3.2 発信器の構造

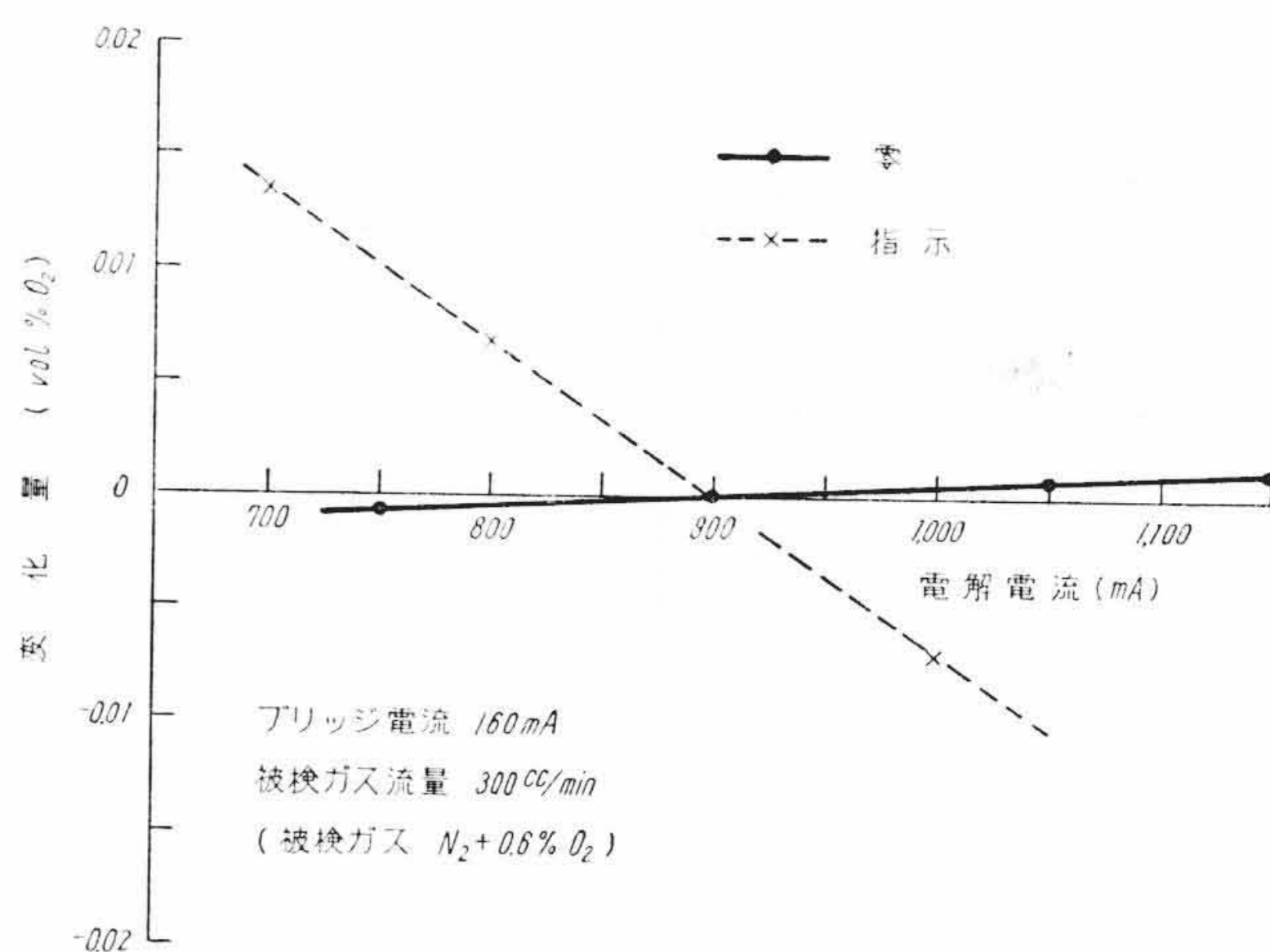
次に構造について簡単に述べる。全体は発信器、電源部および記録計より構成されていて、その外観は第2図と同様である。測定範囲は99~100 vol% N_2 が標準で、さらに測定範囲を縮小することは可能である。なお、発信器以外の部分の構造についてはブリッジ電流が160 mAになっている以外は酸素純度計のものと同じであるから、ここでは発信器の構造のみについて述べる。

第12図は発信器の外観で、これは検出器、定圧びん、流量計、水電解槽、燃焼管、切替コックなどより構成されている。

検出器は60×60×70の直方体の銅製ブロックで、水蒸気飽和室が設けてないこと、検出器に流入したガスは全部比較室と測定室とに等分に導入されるようになっている以外は酸素純度計のものとほとんど同じである。



第14図 被検ガス流量の影響



第15図 水素混入量の影響

定圧びん、水電解槽（電極の長さは2本とも水素捕集用ガラスペルよりも約30 mm短くなっている）、燃焼管なども大体同じ構造である。ただし、第12図に示すように窒素純度計は被検ガス流量を一定値に保持することが必要なので、流量監視用毛細管式流量計が取り付けられており、また、切替コックは第11図に示すように燃焼管の両側についており、零チェックの場合は F_1 、 F_2 を切替えて混合ガスを燃焼管を通さず側路Hを通し、測定室と比較室とに同じガスを導入するようにしてある。

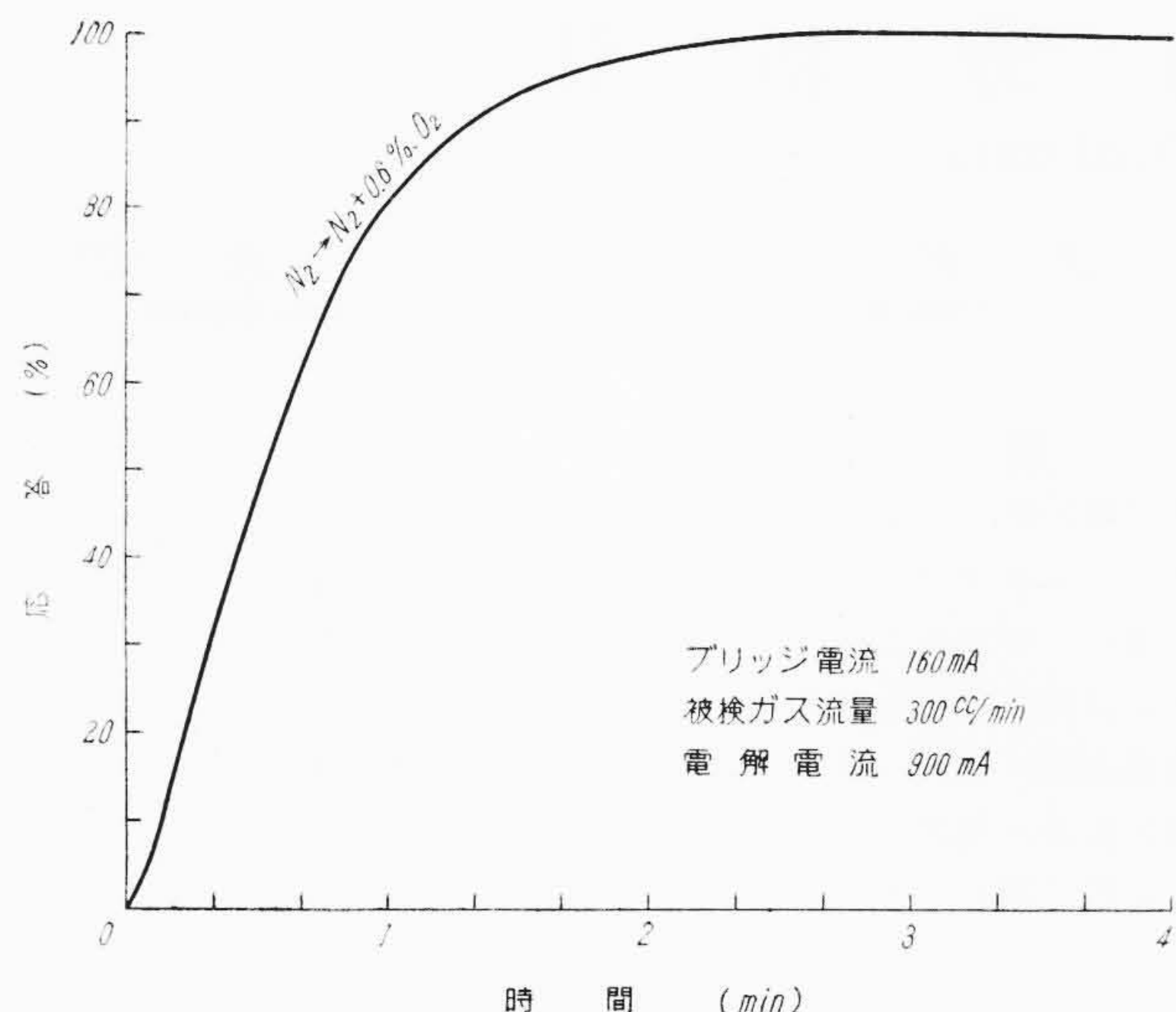
3.3 特性

3.3.1 出力特性

第13図は窒素中の酸素濃度と出力との関係で、完全な直線関係とならないが、その偏差は0.5 vol% O_2 のときに最大で、しかもその値はフルスケールのときの出力の約0.5%であるから、実用上は直線目盛りにすることができる。

3.3.2 流量特性

まず被検ガス流量の影響について述べる。被検ガス流量は一定に保たれているが、長期間のあいだの定圧びん内部の油の減少およびパイプ内の汚染による流体抵抗の変化などによる流量変化が考えられるので、被検ガス流量の影響を調べた。第14図はその結果である。零変動はきわめて小さく、100 cc/minの流量変化で0.001 vol% O_2 以下である。これは室内のガス置換が拡散によって行われるので当然である。しかし指示変動はガス流量10%の変化でフルスケールの0.36%になっている。しかしこの程度なら大して問題にならないと考える。



第16図 応答特性(窒素純度計)

第15図は水素混入量の影響である。ただし水素混入量は電解電流で示してある。水素混入量による零変動は同図実線のように、ほとんど無視しうる程度に小さいが、指示変動は水素混入量(電解電流)10%の変化でフルスケールの0.6%である。したがって電解電流は定電流装置によりその変動を±1%以内に押えている。

3.3.3 応答特性

被検ガス中に酸素が0.6 vol%混入している場合の応答特性を

第16図に示す。90%応答に要する時間は約1.3分で、反応熱形に比べて短くなっている。

4. 結 言

最近の工業計器の進歩は著しく、ガス分析計の分野においてはガスクロマトグラフ、赤外線ガス分析計など新しい品種のものが開発された。しかしほかのプロセス用計器、たとえば温度計、流量計、液面計などに比較するとガス分析計の普及は少ないようである。そのため、数年前から需要者各位のご要望に応ずるため新品种の開拓に努力し、水中溶解酸素水素計、水素純度計、磁気式酸素計など次々と完成してきたが、ここでは主として空気分離装置用として使用される酸素純度計と窒素純度計の原理、構造および諸特性について述べた。これらはいずれも熱伝導形ガス分析計で、比較的構造が簡単で、取扱いが容易であり、そのうえ零チェックは切替コックを操作するだけで行うことができるなどの特長がある。したがって現場用計器としては最適であり、企業の合理化に寄与するところ大なるものがあると考えられる。

最後に本研究を行うにあたり実用試験の機会を与えてくださった日立酸素株式会社田岡社長、終始ご指導ご激励を賜った日立製作所那珂工場牧野部長、日立工場松本課長、日立研究所北川部長、ならびに実験に協力された小松氏に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) 岩淵：日立評論 40, 703 (昭33-6)
- (2) 岩淵：日立評論 41, 258 (昭34-2)
- (3) 岩淵：日立評論 42, 216 (昭35-2)



特 許 第 204091 号

特 許 の 紹 介

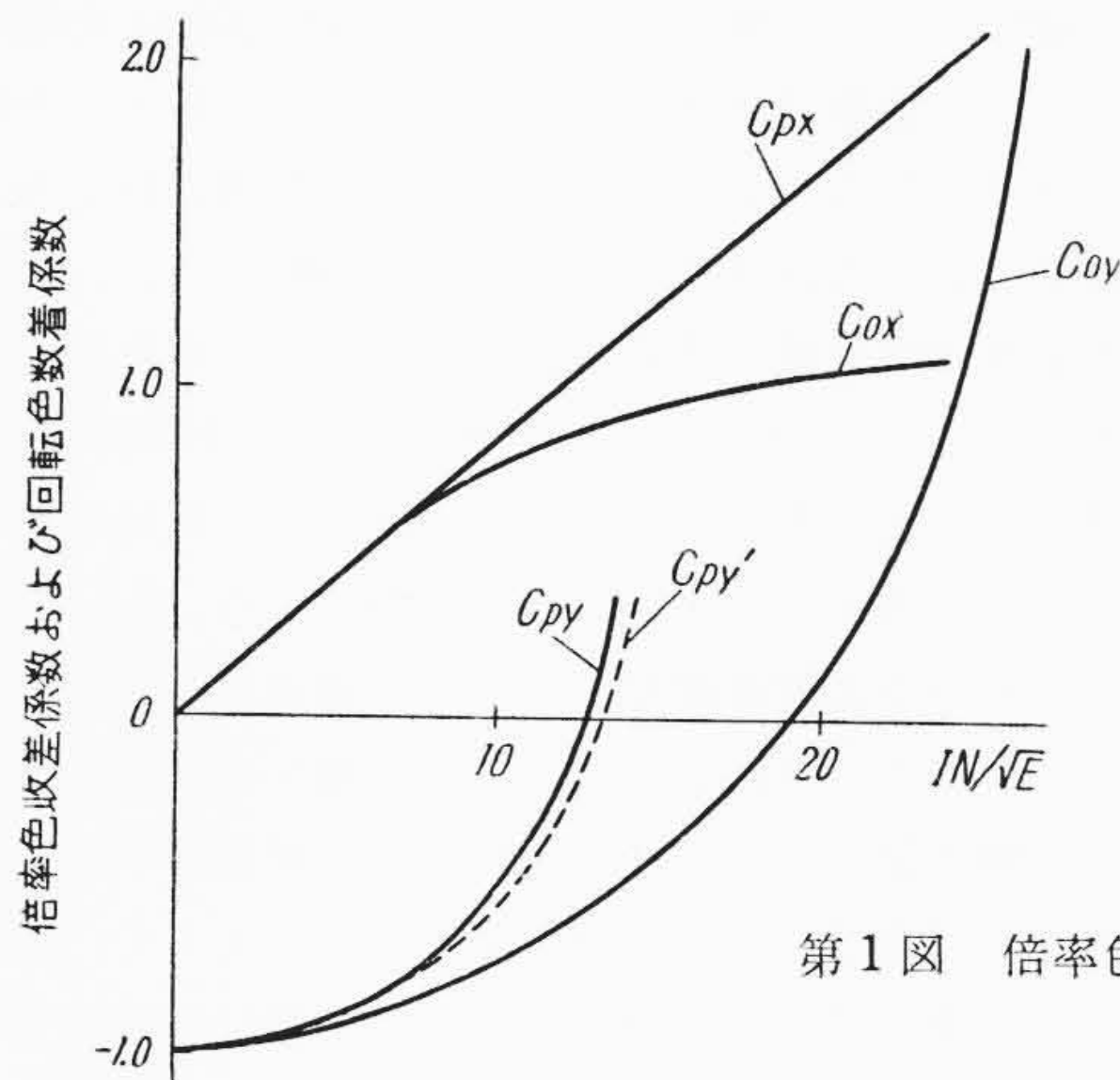


片 桐 信 二 郎 ・ 只 野 文 哉

複 合 電 子 レ ン ズ

一般に磁気レンズの倍率色収差係数および回転色収差係数は、各レンズ励磁磁界のアンペア巻数 IN と電子線のボルト速度 E の平方根との比 $IN/\sqrt{E}$ の値に応じて、第1図のように変化する。

本発明は、対物レンズ1と投射レンズ2からなる電子レンズ系の倍率および回転の各総合色収差を、第1図の特性を利用して消去しようとするものである。第1図において、対物レンズ1の回転色収差係数および倍率色収差係数は、それぞれ、 C_{ox} 、 C_{oy} 曲線にて示され、投射レンズ2の回転色収差係数および倍率色収差係数は、それぞれ、 C_{px} 、 C_{py} 曲線にて示されている。



第1図 倍率色収差係数および回転色収差係数

総合倍率色収差および総合回転色収差をとともに消去するためには $C_{px} = C_{ox}$ 、 $C_{py} = -C_{oy}$ となるように対物レンズ1、投射レンズ2の $IN/\sqrt{E}$ の値を選ばなければならない。この条件を満足する $IN/\sqrt{E}$ の値は両レンズの間に、それぞれただ1個ずつしか存在しない。このおのおのただ1個の $IN/\sqrt{E}$ の値は、低過ぎても高過ぎても実際上不利であって、適当な範囲内にあることを必要とするが、上記の条件を満足する値は必ずしもこの必須条件に適合するとは限らない。

本発明はこの点についてさらに検討を行い、磁気レンズ磁極片の孔径を d 、極間隔を h とした場合、 h/d の値の変化は第1図の C_{px} 、 C_{ox} および C_{py} の曲線にはほとんど影響しないが、 C_{py} 曲線すなわち投射レンズの倍率色収差係数曲線のみは第1図の C_{py}' 曲線のように変化することを利用して、全レンズの総合倍率色収差係数および総合回転色収差係数を零にし、 $IN/\sqrt{E} = 19$ という実用範囲内に収めている。(鎌 田)

