火力発電所排煙成分のレーザー計測 —微量SO₃の連続自動レーザー計測技術の展望—

二宮 英樹¹, 八重嶋 早枝子¹, 福地 哲生²

¹(株)四国総合研究所 電子技術部 (〒761-0192 香川県高松市屋島西町2109-8)

²(財)電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横浜須賀市長坂2-6-1)

Laser Measurement of Flue Gas Constituents in a Fossil Fuel-Burning Power Plant

Hideki NINOMIYA,¹ Saeko YAESHIMA,¹ and Tetsuo FUKUCHI²

¹Shikoku Research Institute Inc., 2109-8 Yashima-Nishimachi Takamatsu, Kagawa 761-0192

²Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-6-1 Nagasaka Yokosuka, Kanagawa 240-0196

(Received January 26, 2006)

Measurement of flue gas constituents in fossil fuel-burning power plants is necessary for prevention of corrosion damage to plant machinery and for environmental protection. Optical measurement techniques for continuous monitoring of NO_x and SO₂ have been well-established, but monitoring of SO₃ still relies on sampling and chemical analysis. Since SO₃ forms sulfuric acid upon reaction with water vapor and causes corrosion damage, its continuous, real-time monitoring is of importance. This paper provides a review of optical SO₃ measurement techniques, and presents some experimental results on spectrally resolved measurement of SO₂ and SO₃ using Raman scattering.

Key Words: Raman scattering, Sulfur trioxide, Sulfur dioxide, Flue gas, Fossil fuel power generation

1. はじめに

重油や石炭など硫黄分を含む化石燃料を使用する発電所では、燃焼排ガス中に硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)が発生する。これらの硫黄酸化物や窒素酸化物は設備や環境に悪影響を与える恐れがあり、脱硫装置と脱硝装置を用いて発電所煙道内で回収し大気への放出を防止している¹⁾。発電所におけるSO_xやNO_xの濃度を測定する方法は日本工業規格(JIS)で決められており、排ガス中成分の各種分析方法と分析装置の構造・機能が示されている。

NOとNO₂の濃度計測方法はJISK0104に、自動計測装置はJISB7982に示されている。また、SO₂濃度計測方法はJISK0103に、自動分析装置はJISB7981に示されている。しかしSO₃計測に関しては、JISK0103に示されている中和滴定法、沈殿的定法、比濁法等による濃度計測でSO₂とSO₃の合計濃度を測定するものであり、SO₃だけの濃度測定方法は示されていない。また、JISでは自動計測装置については明記されていない。

発電所の煙道において、SO₃は排ガス中にppmオーダで存在し、ボイラおよび付帯設備の主要な腐食劣化要因である²⁾。他方、電気集塵器の付着物に硫酸が凝着することで電気抵抗が低下して捕集率が向上するとの報告もある³⁾。

発電所では腐食防止用にNH₃注入が行われており¹⁾、排ガス中のSO₃濃度はNH₃注入量を決める重要な因数である。現在、SO₃濃度は間欠的な化学分析で測定されているが、NH₃注入量を最適化するためには実時間の連続濃度測定が望まれている。SO₃は水分と反応し硫酸へ変化して結露する⁴⁾ため気体としての存在時間が短く、また炉内の状態や負荷変化に伴い濃度が大きく変動する。また、SO₃濃度は温度や酸素量によって変化する^{4,5)}ため、煙道内条件で測定できる手法が求められている。

レーザー計測技術を用いればガス濃度を非接触で測定できることから、試料採取を伴う間欠的な化学分析手法に比べ排ガス監視の信頼性と利便性の向上が期待できる。しかしながら、このようなレーザー計測技術は未だ確立されていないのが現状である。

ここでは、レーザー計測手法を中心に硫黄酸化物(特にSO₃)の光学的分析手法について紹介する。

2. 火力発電所における排ガスの流れ

火力発電所における排ガスの流れをFig. 1に示す。ボイラにて重油、石炭などの化石燃料を燃焼すると燃料中の硫黄成分が酸化し硫黄酸化物(SO_x)となる。この時点でのSO_xは大部分がSO₂であるが、SO₃も存在する¹⁾。ボイラ出

Fig. 1 Flow of exhaust gas in an oil-burning power plant.

口における排ガス温度はおおよそ350℃であるが、その排熱の一部をボイラへ入れる空気を暖めるために用いるため、熱交換器(air heater; エアヒータ)の出口における排ガス温度は150℃程度となる。このような温度下におけるSO₂からSO₃への転化反応(2SO₂ + O₂ → 2SO₃)の理論的転化率は高いものの、反応速度が低いため触媒作用なしでは転化しない²⁾。

化石燃料には微量のバナジウムが含まれ、五酸化バナジウム(V₂O₅)の形でボイラや排ガスが流れる煙道の内壁に付着しており、SO₂からSO₃への転化を促す触媒として作用する。また、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化クロム(Cr₂O₃)もV₂O₅より効率が低いものの、同様の触媒として作用する⁵⁾。酸化反応に寄与するO₂濃度の分析方法はJISB7983に示され、磁気風方式、磁気力方式、ジルコニア方式、電極方式によって連続測定監視されている。

SO₃はガス温度が低下すると水分と反応して硫酸となるため、これを中和するためのNH₃はエアヒータの下流側で注入されている。SO₃はNH₃と反応し硫酸アンモニウム塩となり、電気集塵器や脱硫装置においてSO₂と共に回収される。現状においては、SO₃濃度の連続的な測定手法がないためNH₃を多めに注入しており、残留NH₃濃度を監視している。当該手法が確立できれば注入量の最適化が期待できる。

3. 光学的手法によるSO₃計測の実例

SO₃は反応性が極めて強く気体としての存在時間が短い、サンプリングを含め濃度測定が困難な分子である。これまで、SO₃の光学的分析手法としていくつかの試みがなされている。

3.1 赤外吸収分光法

SO₃などの多原子分子の分光では振動励起準位から基底準位への基本振動モードが用いられるが、これらは一般的に中赤外～遠赤外領域(波長数μm～数十μm)にある。赤外域における測定において用いられるSO₃の基本振動モードの吸収バンド波数(波長)をTable 1^{6,7)}に示す。なお、個々の振動モードは多数の回転スペクトル線によって構成されており、数nm程度の波長幅を持っている。

連続赤外光の吸収スペクトルを測るものであり、装置構成が簡便であるが高分解能が得られにくい。これまでに分解能0.03 cm⁻¹で2ν₃バンドの分光測定を行った例⁸⁾が

Table 1 Vibrational bands by SO₃.^{6,7)}

vibrational bands	wave number (cm ⁻¹)	wavelength (μm)
ν ₁	1066	9.4
ν ₂	498	20
ν ₃	1392	7.2
ν ₄	530	19
2ν ₃	2766 / 2779	3.6

あるが、最近では以下に述べるフーリエ変換赤外分光法(FT-IR法)の普及によりあまり利用されていない。

3.2 FT-IR法

赤外域の分光分析で頻繁に利用される手法で、試料の吸収特性とデータベース化した多数の分子振動モードの吸収特性を比較することにより試料中の分子の含有量を特定する。近年の分光機器の発達により高い分解能が得られるようになった。これまでにν₂、ν₄バンドを分解能0.005 cm⁻¹で測定した例⁹⁾、ν₃バンドを分解能0.01 cm⁻¹で測定した例¹⁰⁾がある。より最近では0.0015-0.0025 cm⁻¹という非常に高い分解能でν₂、ν₃、ν₄、2ν₃バンドの測定を行った例がある⁶⁾。

3.3 波長可変半導体レーザー分光法(TDLS法)

半導体レーザーの波長を走査し吸収スペクトルを得る方法で、大気中のCH₄、NH₃などを測定する機器にも利用され始めている。

米国で実施された航空機排ガスの大気環境影響を評価するためのプロジェクト研究¹¹⁾はSO₃計測法としてマルチパスを用いたTDLSを推薦している。この研究の一環として航空機エンジンからの排ガスを対象としたSO₃計測例では鉛塩レーザー(波長約7 μm)が使用された¹²⁾。装置構成をFig. 2に示す。ジェットエンジン排ガスの測定実験結果から、1412 cm⁻¹付近におけるν₃バンドの吸収分光から数ppmのSO₃が計測可能であることを示した。得られたSO₃の吸収スペクトルとHITRANデータベース¹³⁾から求めた理論スペクトルをFig. 3に示す。ここで用いられた光路長は9.1 mであった。

Fig. 2 Experimental layout of SO₃ measurement by TDLS.¹²⁾

Fig. 3 Measurement result of SO₃ by TDLS.¹²⁾

3.4 紫外吸収分光法

SO₃の電子励起準位間の遷移は波長180~230 nmにかけて存在し、吸収分光法による計測に用いることができる。しかし、この波長域においてはSO₂の強い吸収があるため、SO₃とSO₂による寄与を分離する必要がある。

紫外域における吸収分光法を用いたSO₃分析計が既に開発されている¹⁴⁾。この分析計で測定したSO₃濃度と吸光度の関係をFig. 4に示す¹⁴⁾。ここではケモメトリクス法と呼ばれる演算処理によってSO₂によるスペクトル干渉の影響を除去している。分析計による測定値は凝縮法による分析の測定値と一致することが確認されている。また、重油ボイラにおける連続運転も行っており、検出下限として1 ppmが報告されている。

著者らは、電気炉で400 °Cに加熱した硫酸触媒^{15,16)}にSO₂とO₂の混合ガスを通過させてSO₃を発生させ、重水素ランプを光源に用いて紫外線領域におけるSO₃の吸収断面積を求めた。Fig. 5に示すように、SO₃は195 nmに吸収のピークを持ち、吸収断面積はSO₂の約1/10の0.7 × 10⁻¹⁸ cm²であった¹⁷⁾。

火力発電所の排ガス中SO₃測定への適用に関しては、波長180~230 nmの紫外光は空気成分による吸収によって強く減衰するため煙道を横切るような長い光路長を用いるオープンパスの配置は難しい。また、紫外光は塵などの微粒子によって強く散乱されるため煤塵が多く含まれる石炭火力発電所排ガスへの適用には課題が残る。

Fig. 4 Relation between SO₃ gas concentration and SO₃ absorbance.¹⁴⁾

Fig. 5 Absorption cross section of SO₃ gas.¹⁷⁾

3.5 ラマン分光法

ラマン分光法は、固体中や液体中での成分分析に用いられているが、密度が低い気体中では散乱光が微弱となるため高輝度の光源と高感度の光検出器が必要となる。大気中にレーザー光を照射し、ラマン散乱光から大気中の成分に関する情報を得る研究は70年代から行われており¹⁸⁾、試料の採取を必要としないことから、自然条件下の情報が得られることに大きな特長がある。

排ガス中に存在する可能性のある物質のラマンシフトおよびNd:YAGレーザーの第4高調波(266 nm)を照射した場合のラマン散乱波長をTable 2に示す。吸収分光法ではSO₂の妨害が問題となるが、ラマン分光法を用いた場合、

Table 2 Raman shifts of some species involved and scattering wavelength of laser light at 266 nm.^{18,22-25)}

Molecule	Raman Shift (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Ref.
N ₂	2331	283.58	18,22,25
O ₂	1556	277.48	22
SO ₂	519	269.72	18,22
	1151	274.40	18,22,25
SO ₃	519	269.72	23
	967	273.02	24
	1079	273.86	23
	1383	276.16	23
CO ₂	1285	275.41	22,25
	1286	275.42	18,25
	1388	276.20	18,22,25
NO	1877	279.98	18,22,25
	750	271.41	18
NO ₂	754	271.44	22,25
	818	271.92	24
	1240	275.07	24
	1320	275.68	18,22,25
	1331	275.76	24
H ₂ SO ₄	785	271.67	23
	825	271.97	23
	946	272.87	23
	1072	273.81	23
	1143	274.34	23
	1221	274.93	23
	3544	293.69	23
	3561	293.83	23
H ₂ O	1431	276.53	23
	1595	277.79	22
	3157	290.39	23
	3326	291.82	23
	3652	294.62	18,22,25

0.1 nm程度の分解能でSO₃とSO₂によるラマン散乱光を分離することが十分可能である。

著者らは、266 nmのレーザー光をSO₂の混合ガスに照射して、ラマン散乱光を観測した¹⁹⁾。ラマンスペクトルの測定結果をFig. 6に、SO₂濃度とスペクトル強度との関係をFig. 7に示す。SO₂濃度とラマン信号強度には明確な相関が見られる。また、波長分解能が0.1 nmの分光器を用いて得られたSO₂とSO₃を含む混合ガスからのラマンスペクトルをFig. 8に示す。

ラマン散乱断面積は入射波長 λ に対し $\sigma \sim \lambda^{-4}$ の依存性を持つため、紫外光を用いた方が強いラマン信号が得られる。しかしながら、短波長の高輝度レーザーを用いた場合、光誘起化学反応を引き起こし、これらの生成物からの蛍光が発生する。蛍光の増加事例としてSO₂、O₂、N₂混合ガスにNd:YAGレーザー(266 nm, 3 mJ/pulse, 10 pps)を照射した時のスペクトルをFig. 9に示す。

3.6 コヒーレント反ストークスラマン散乱法(CARS法)

レーザーを用いた非線形光学測定手法の一つで、燃焼場における温度測定などに用いられている²⁰⁾。非常に高い分解能が得られるが、装置構成が複雑である。SO₃に関

Fig. 6 Raman spectrum of gas mixture containing 2000 ppm of SO₂.

Fig. 7 Correlation between SO₂ gas concentration and Raman signal intensity.

Fig. 8 Raman spectrum of gas mixture containing SO₂ and SO₃.

Fig. 9 Spectrum showing fluorescence from laser-induced by-products. (a) after 200 laser shots. (b) after 7200 laser shots.

してはCARSと多光子共鳴イオン化(REMPI)を組み合わせた手法²¹⁾を用いた ν_1 バンドの測定が報告されている⁷⁾。

3.7 分析手法の比較

火力発電所煙道の測定対象箇所の温度は150～350 °Cであり、赤外領域での計測では輻射熱が雑音となる。紫外吸収分光法ではNO_x、NH₃、SO₂、SO₃の吸収が重なるため、SO₃濃度分析は難しい。ラマン分光法ではSO₃のラマン散乱光を分離測定することができる。

4. まとめ

本稿では火力発電所排ガス成分のレーザー計測について、SO₃測定を中心に述べた。SO₃の光学的測定法として、これまでに赤外吸収分光法、FT-IR法、TDLS法、紫外吸収分光法、ラマン分光法、CARS法が報告されているが、現時点での現場への適用性を考慮するとラマン分光法が有効であると考えられる。

近年、多くの多原子分子の吸収帯が存在する中赤外から遠赤外線波長領域で波長可変できる量子カスケードレーザー(QCL)の開発が進んでいる²⁶⁾。これまでは安定動作に液体窒素冷却が必要であったが、ペルチェ素子

用いた冷却で室温動作が可能となっており²⁷⁾、今後、実フィールド環境での安定動作が確立されればQCLを用いたレーザー分光計測が従来の手法に替わる新しい手段となり得ると考えられる。

参考文献

- 1) 瀬間 徹：火力発電総論（オーム社，2002）p. 97.
- 2) 新井 紀男：燃焼生成物の発生と抑制技術（テクノシステム，1997）.
- 3) 定方 正毅，岡崎 健：化学工業 **51** (1978) 142.
- 4) E. S. Lisle and J. D. Sesenbaugh: Combustion **36** (1965) 72.
- 5) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食（1982）p. 237.
- 6) A. Maki, T. A. Blake, R. L. Sams, N. Vulpanovici, J. Barber, E. T. H. Chrysostom, T. Masiello, J. W. Nibler, and A. Weber: J. Mol. Spectrosc. **210** (2001) 240.
- 7) E. T. H. Chrysostom, N. Vulpanovici, T. Masiello, J. Barber, J. W. Nibler, A. Weber, A. Maki, and T. A. Blake: J. Mol. Spectrosc. **210** (2001) 233.
- 8) A. Kaldor and A. G. Maki: J. Mol. Structure **15** (1973) 123.
- 9) J. Ortigoso, R. Escribano, and A. G. Maki: J. Mol. Spectrosc. **138** (1989) 602.
- 10) N. F. Henfrey and B. A. Thrush: Chem. Phys. Lett. **102** (1983) 135.
- 11) National Research Council: *An Interim Assessment of AEAP's Emissions Characterization and Near-Field Interactions Elements* (National Academy Press, 1997).
- 12) T. A. Berkoff, J. Wormhoudt, and R. C. Miake-Lye: *Proc. SPIE*. **3534** (1998) 686.
- 13) L. S. Rothmana, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr, K. Chance, L. H. Coudert, et. al: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **96** (2005) 139.
- 14) 倉田 孝男，伊澤 淳，草間 滋，鈴木 孝平：石川島播磨技報 **43** (2003) 52.
- 15) H. Jensen-Holm, T. D. King, 大内 繁：硫酸と工業 **42** (1989) 151.
- 16) H. Jensen-Holm, 大内 繁：硫酸と工業 **46** (1993) 1.
- 17) 二宮 英樹，八重嶋 早枝子，福地 哲生：第66回応用物理学会学術講演会予稿集 No.3 (2005) p.872.
- 18) H. Inaba: *Detection of Atoms and Molecules by Raman Scattering and Resonance Fluorescence, in Laser Sensing of the Atmosphere*, (E. D. Hinkley, ed., Springer-Verlag, Berlin, 1976)
- 19) 二宮 英樹，八重嶋 早枝子：第65回応用物理学会学術講演会予稿集 No.3 (2004) p.997.
- 20) M. D. Levenson and S. S. Kano：非線形レーザー分光学（オーム社，1988）.
- 21) M. Leuchs, M. Crew, J. Harrison, M. F. Hineman, and J. W. Nibler: J. Chem. Phys. **105** (1996) 4885.
- 22) W. Hubschmid and R. Bombach: Laser spectroscopy in combustion research, ERCOFTAC Summer School, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland (2002) p.3-1.
- 23) C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, and L. S. Sunderlin: J. Am. Soc. Mass. Spectrom. **10** (1999) 856.
- 24) S. G. Chang: Technical analyses of a wet process for file gas simultaneous desulfurization and denitrification, ACS Symposium Series (American Chemical Society **319**, 1986) p159.
- 25) H. Inaba and T. Kobayasi: Opto-electronics **4** (1972) 101.
- 26) J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho: Science **264** (1994) 553.
- 27) D. M. Sonnenfroh, W. T. Rawlins, M. G. Allen, C. Gmachl, F. Capasso, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho: Appl. Opt. **40** (2001) 812.