

# 固定発生源低濃度計測技術

公益社団法人 日本環境技術協会

2015年11月16日

## 目次

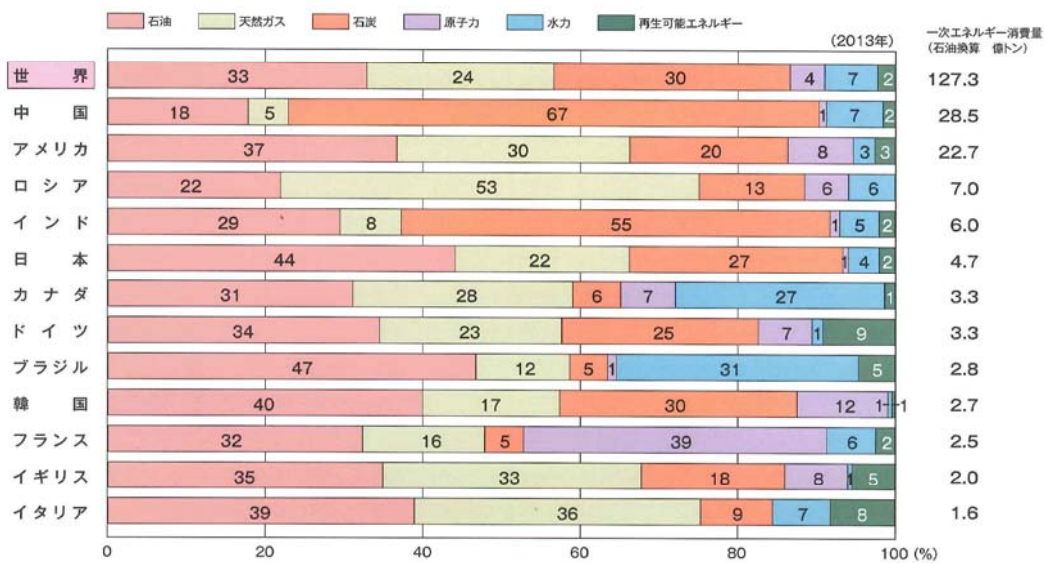
---

- 1.日本の電力発状況
- 2.礫子火力発電所
- 3.環境規制の歴史と法律体系
- 4.サンプリング方式
- 5.SO<sub>2</sub>計・NO<sub>x</sub>計の計測技術
- 6.大気モニタリング
- 7.運用・メンテナンス
- 8.教育・資格

# 1. 日本の電力発電所状況

## 主要国の一次エネルギー構成

### 主要国の一次エネルギー構成



(注) 四捨五入の関係で合計値が合わない場合がある

1-1-8

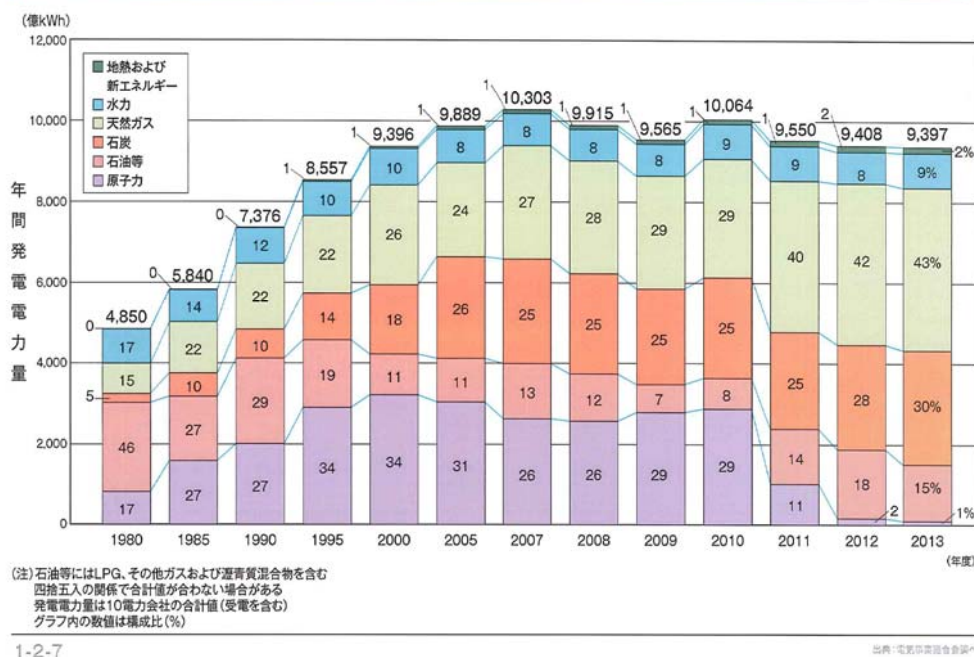
原子力・エネルギー図面集 2015

出典: EP統計2014

出展: 原子力・エネルギー図面集2015(電気事業連合会調べ)

# 発電に対する燃料の比率

## 電源別発電電力量の実績



原子力・エネルギー図面集 2015

出展: 原子力・エネルギー図面集2015(電気事業連合会調べ)

## 固定発生源におけるモニタリング

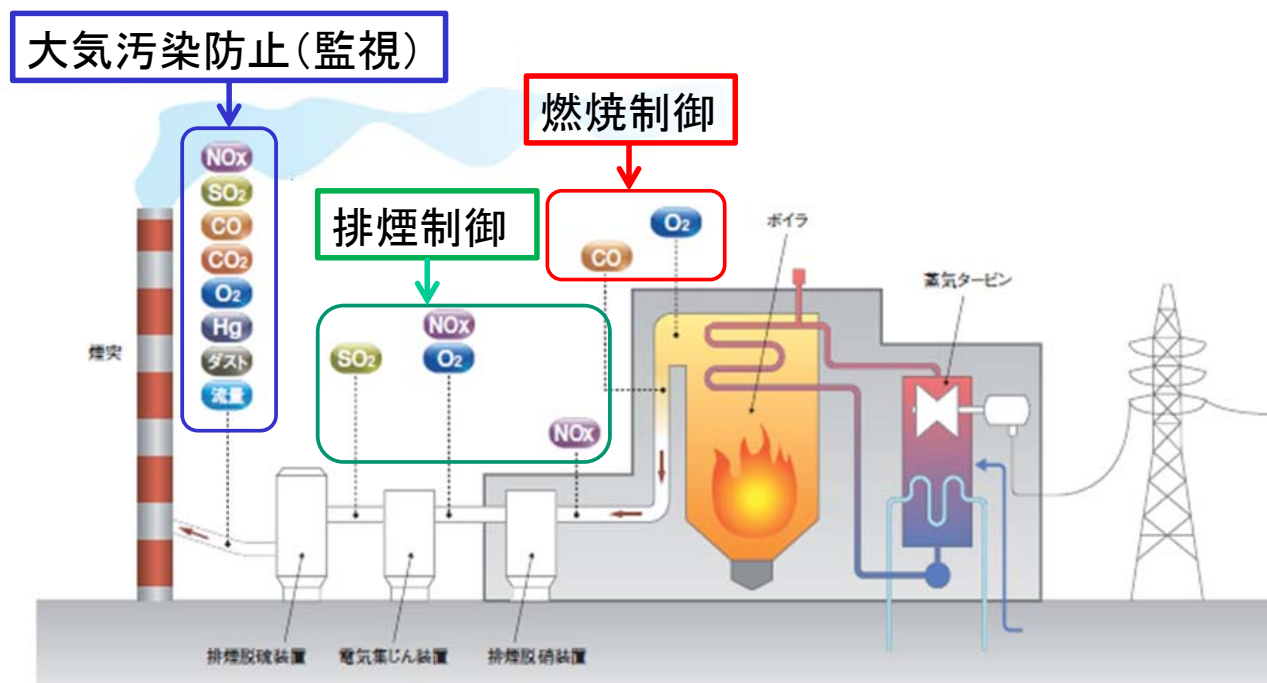
●モニタリングポイント	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 脱硝設備入口・出口</li> <li>▶ 脱硫設備出口</li> <li>▶ 集塵器出口</li> <li>▶ 煙突入口(環境監視)</li> </ul>
●モニタリング項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, Dust, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HCl etc.</li> </ul>
●データ記録	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 連続データ</li> <li>▶ 時間値(1時間値等)</li> </ul>

# 固定発生源用排ガス監視計器

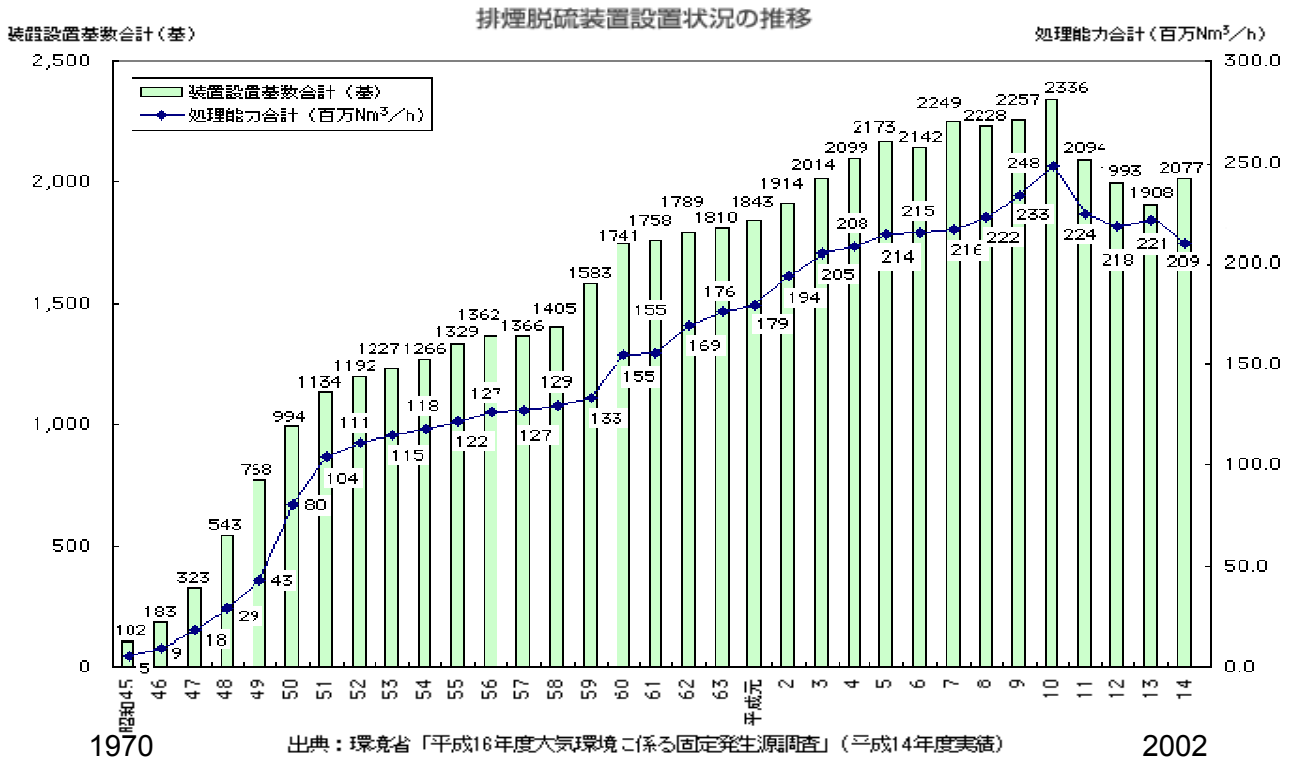
## 分析計設置の目的

- 脱硝設備の制御あるいは入口・出口濃度の監視
- 脱硫設備の制御あるいは入口・出口濃度の監視
- 脱硝設備出口のアンモニア濃度の監視
- ボイラー内の燃焼条件の監視
- ボイラー内の不完全燃焼の監視
- 煙突から排出される大気汚染物質の濃度監視

## 日本の環境管理

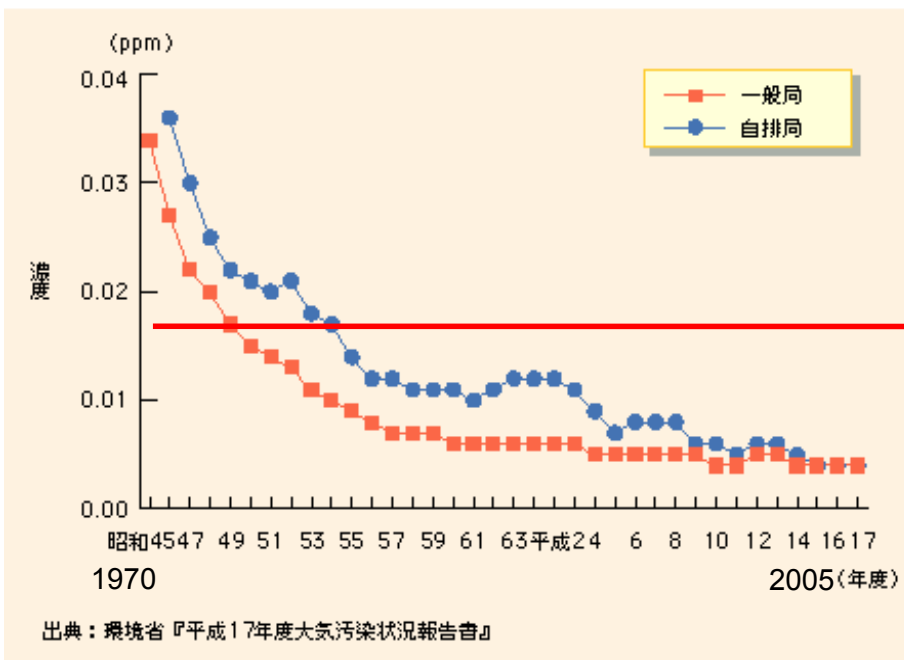


# 脱硫設備と大気中のSO<sub>2</sub>濃度の推移

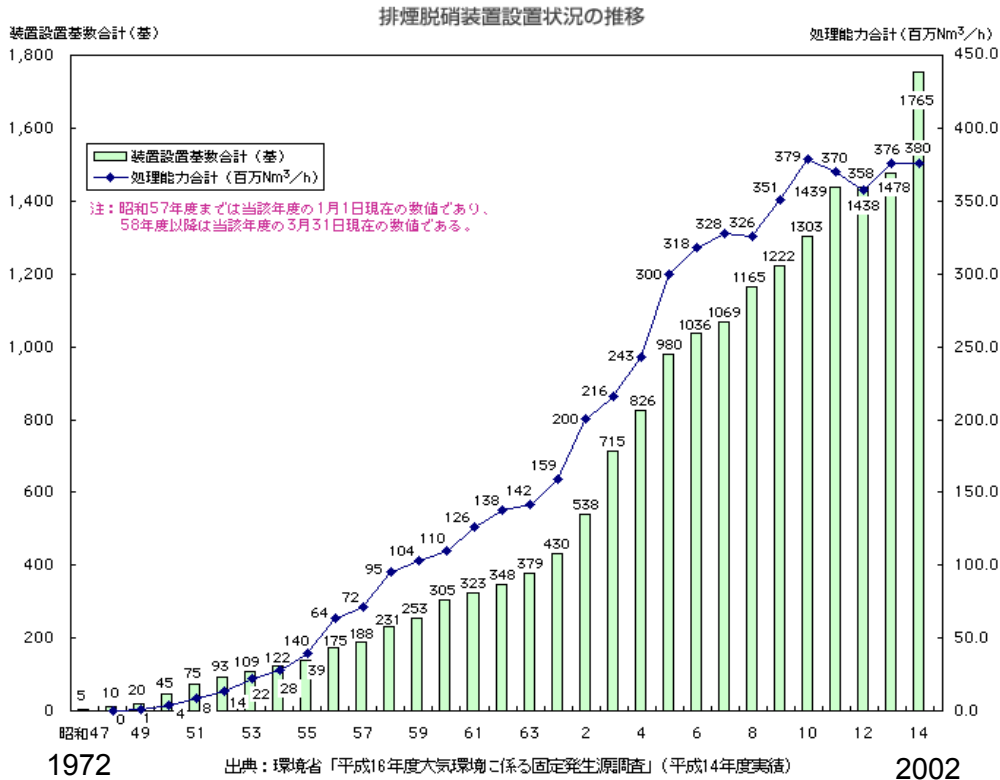


## 二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)

図2-1-12 二酸化硫黄濃度の年平均値の推移  
(昭和45年度～平成17年度)

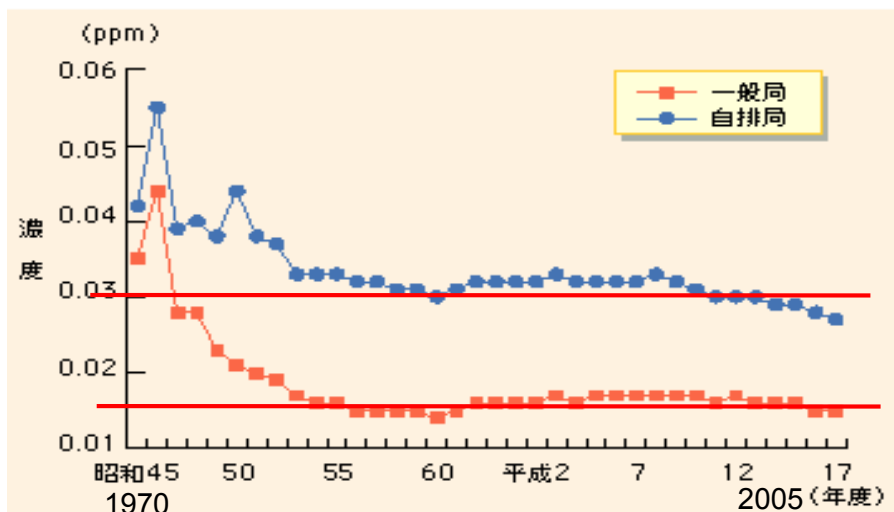


# 脱硝設備と大気中のNOx濃度の推移



# 窒素酸化物(NO / NO2)

図2-1-5 二酸化窒素濃度の年平均の推移 (昭和45年度～平成17年度)



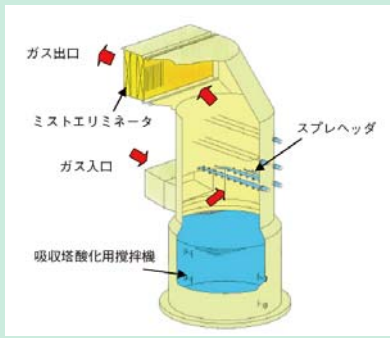
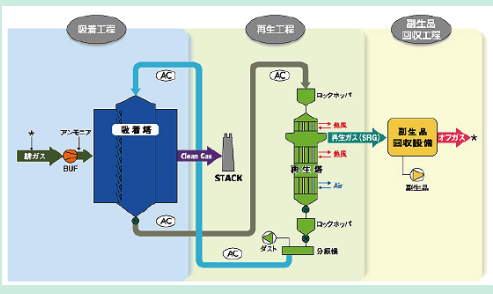
環境基準達成率：  
 一般局／99.9%  
 自排局／91.3%

## 2. 磯子火力発電所の事例

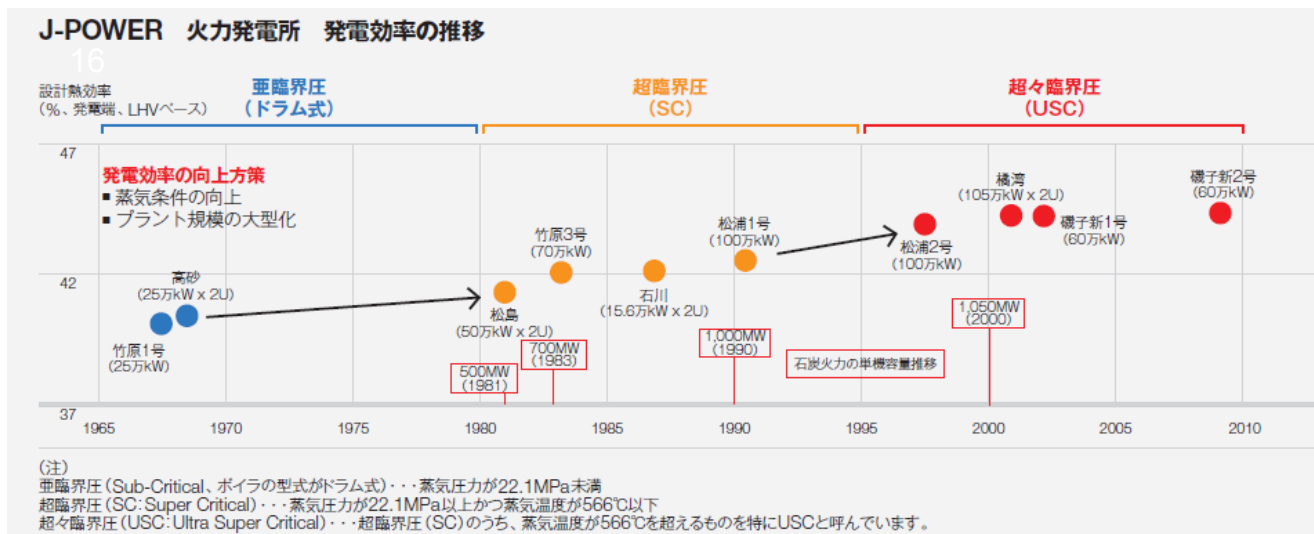
### 日本(磯子発電所)



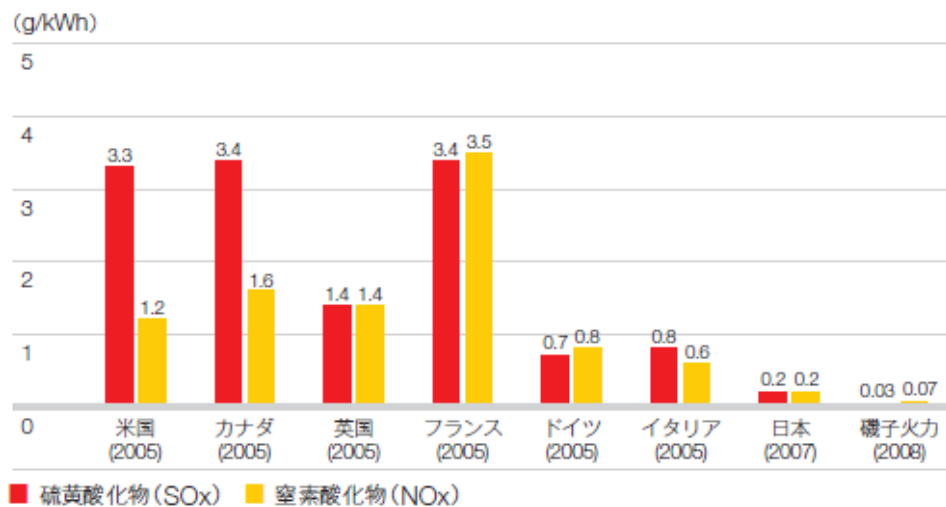
# 脱硫装置(磯子発電所)

	旧2号機	新2号機
脱硫装置	湿式 石灰石-石膏法  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ 	乾式 活性炭吸着法  $SO_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4HSO_4$ 
脱硫効率	89%	97.8%
SO <sub>2</sub> 排出濃度	50mg/m <sup>3</sup> N	5mg/m <sup>3</sup> N

# 日本の発電



## 火力発電電力量あたりSOx、NOx排出量の国際比較



出典：電気事業連合会資料

\* 日本は10電力+J-POWER 礫子火力は2008年度の実績値

## 3. 環境規制の歴史と法律体系

# 日本の大気汚染

1950年～：横浜、四日市など各地でぜんそく、気管支炎被害報告

1968年：大気汚染防止法制定

1970年～：各地で光化学スモッグ注意報の発令

1974年：大気総量規制開始（連続測定）

## <京浜工業地帯>

1950年



神奈川県環境科学センターウェブサイトより



1966年



現在

川崎市港湾局提供

## 環境基準について

大気汚染の規制計画を策定するための、具体的な目標値  
環境基準：**「維持されることが望ましい基準」**

### 行政上の政策目標

人の健康等を維持するための最低限度としてではなく、  
より積極的に維持されることが望ましい目標として、  
その確保を図るもの

# 大気汚染防止法(固定発生源)

## ばい煙排出規制

「ばい煙」とは物の**燃焼などに伴い発生する**以下のものをいい、33の項目に分けて、一定規模以上の施設が「ばい煙発生施設」として定められている。

### 1)硫黄酸化物

### 2)ばいじん(いわゆるスス)

### 3)有害物質

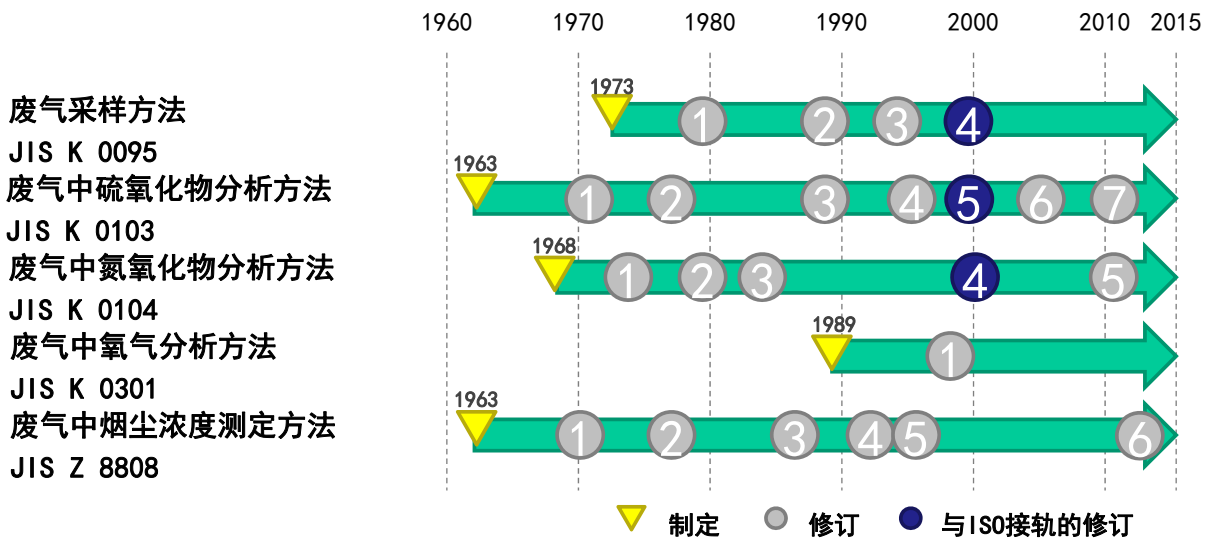
- ①カドミウム及びその化合物、②塩素及び塩化水素
- ③弗素、弗化水素及び弗化珪素、④鉛、及びその化合物
- ⑤窒素酸化物

## ばい煙規制方式概要

物質名	規制方式概要	
硫黄酸化物	①排出口の高さ(He)及び地域ごとに定める定数Kの値に応じて規制値(量)を設定 ②季節による燃料使用基準(燃料中の硫黄分を地域ごとに設定) ③総量規制(地域、工場ごと)	
ばいじん	施設・規模ごとの排出基準(濃度;標準酸素濃度補正方式) 一般排出基準;0.04~0.7g/Nm <sup>3</sup> 特別排出基準;0.03~0.2g/Nm <sup>3</sup>	
有害物質	窒素酸化物以外	施設ごとの排出基準(濃度)
	窒素酸化物	①施設、規模ごとの排出基準(濃度;新設、既設) ②総量規制(地域、工場ごと)

# 日本法定測定法の变迁

- 日本对于废气的分析测定，自20世纪60年代制定JIS标准后，迄今为止通过完善规格标准内容、增加新方法、与ISO国际标准接轨及研讨等随时进行了修订。



## 日本における認証制度

### 計量法で特定計量器に対する検定制度を規定

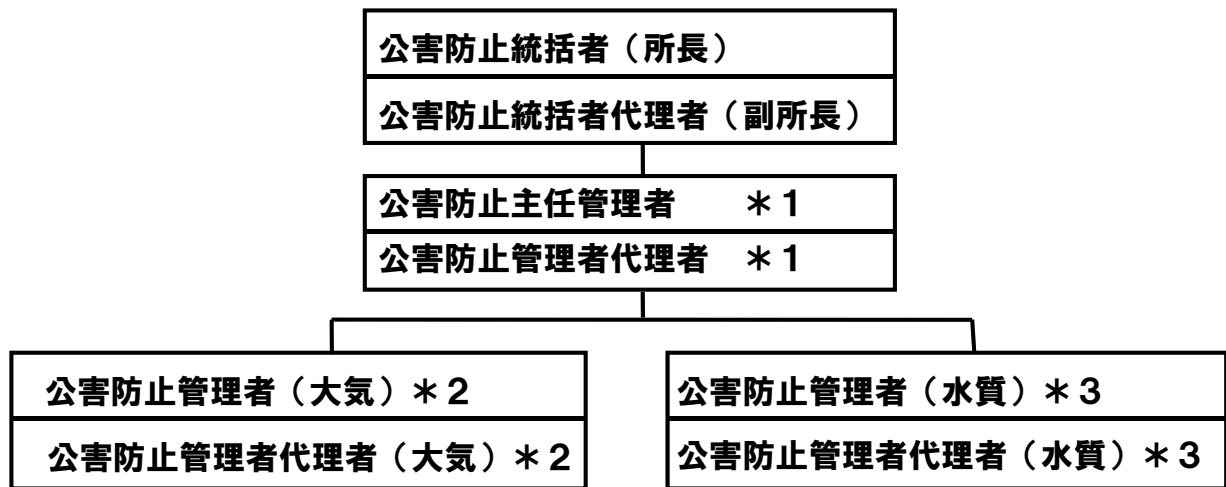
法定計量器のうち、取引又は証明用の環境濃度計は以下について規定

#### ガス濃度計

- a) ジルコニア式酸素濃度計、b) 溶液導電率式二酸化硫黄濃度計、c) 磁気式酸素濃度計、d) 紫外線式二酸化硫黄濃度計、e) 紫外線式窒素酸化物濃度計、f) 非分散型赤外線式二酸化硫黄濃度計、g) 非分散型赤外線式窒素酸化物濃度計、h) 非分散型赤外線式一酸化炭素濃度計、i) 化学発光式窒素酸化物濃度計

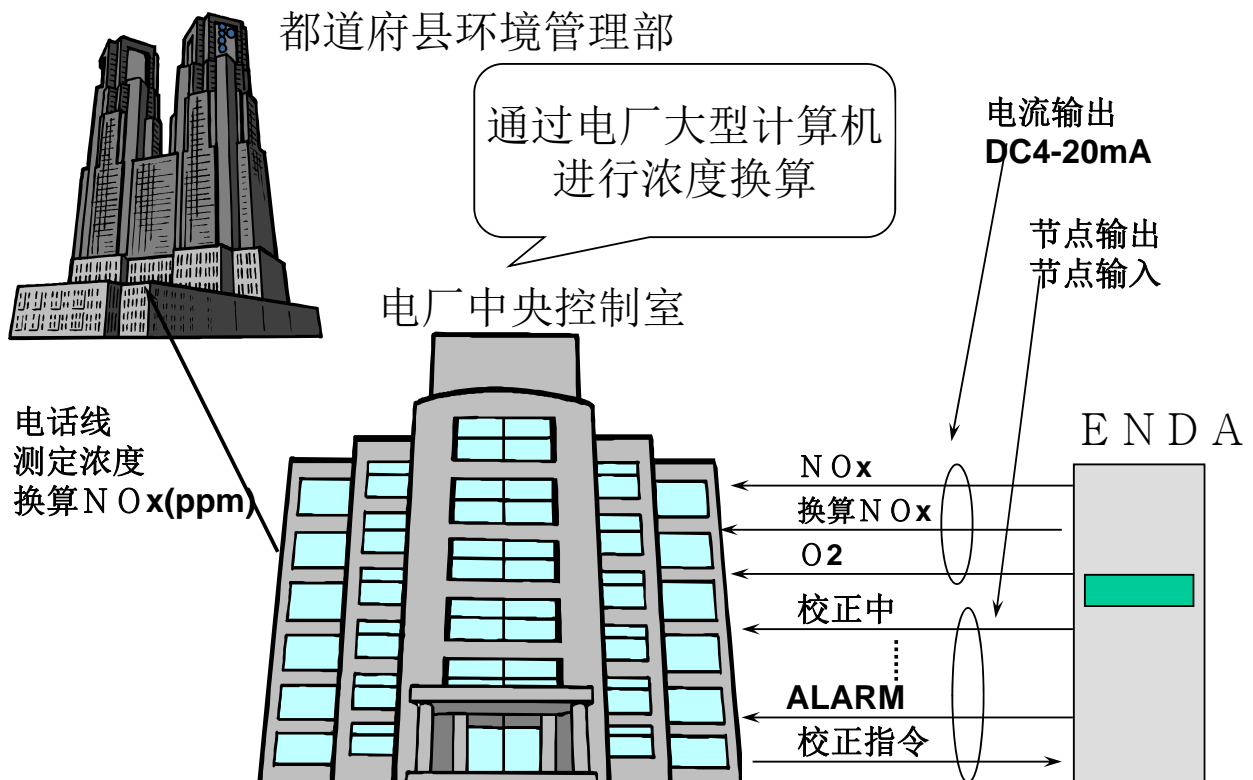
# 公害防止組織図

1971年6月公害防止に関する専門的知識を有する人的組織の設置を義務付け「特定工場における公害防止組織の整備に関する法律」制定



- \*1 「主任」または「大気1種もしくは3種および水質1種もしくは3種」の有資格者
- \*2 「大気1種」または「大気3種」の有資格者
- \*3 「水質1種」の有資格者

# 日本電力公司的配置系统



# 日本的环境管理与中国的比较

	中国	日本																																				
法律制度 相关法令	1997年 大气污染物综合排放标准 1997年 行业性排放标准施行	1968年 大气污染防治法 1964年 电气事业法 1993年 环境基本法																																				
测定仪器的 认证	中国环境保护相关标准 (HJ/T 76-2007)	计量法																																				
认证机构	CNEMC	JQA(日本品质保证机构)																																				
气体试样的 采样法	Extractive法、Dilution法、 直接插入法	Extractive法、Dilution法、 直接插入法																																				
环境标准	<table border="0"> <tr> <td>&lt;测定成分&gt;</td> <td>&lt;阈值&gt;</td> <td>&lt;测定方式&gt;</td> </tr> <tr> <td>SO<sub>2</sub></td> <td>0-50ppm~</td> <td>红外线式、紫外线式</td> </tr> <tr> <td>NO<sub>x</sub></td> <td>0~50ppm~</td> <td>红外线式、化学发光</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>0~50ppm~</td> <td>红外线式</td> </tr> <tr> <td>CO<sub>2</sub></td> <td>0~20%~</td> <td>红外线式</td> </tr> <tr> <td>O<sub>2</sub></td> <td>0~25%</td> <td>磁式、氧化锆式</td> </tr> <tr> <td>烟尘</td> <td>0~100mg/Nm<sup>3</sup></td> <td>透光式、静电式</td> </tr> </table>	<测定成分>	<阈值>	<测定方式>	SO <sub>2</sub>	0-50ppm~	红外线式、紫外线式	NO <sub>x</sub>	0~50ppm~	红外线式、化学发光	CO	0~50ppm~	红外线式	CO <sub>2</sub>	0~20%~	红外线式	O <sub>2</sub>	0~25%	磁式、氧化锆式	烟尘	0~100mg/Nm <sup>3</sup>	透光式、静电式	<table border="0"> <tr> <td>&lt;测定成分&gt;</td> <td>&lt;阈值&gt;</td> <td>&lt;测定方式&gt;</td> </tr> <tr> <td>SO<sub>2</sub></td> <td>0-500ppm~</td> <td>红外线式、紫外线式</td> </tr> <tr> <td>NO<sub>x</sub></td> <td>0~500ppm~</td> <td>红外线式、化学发光</td> </tr> <tr> <td>O<sub>2</sub></td> <td>0~25%</td> <td>磁式、氧化锆式 原电池式</td> </tr> <tr> <td>烟尘</td> <td>0~1000mg/Nm<sup>3</sup></td> <td>透光式、静电式</td> </tr> </table>	<测定成分>	<阈值>	<测定方式>	SO <sub>2</sub>	0-500ppm~	红外线式、紫外线式	NO <sub>x</sub>	0~500ppm~	红外线式、化学发光	O <sub>2</sub>	0~25%	磁式、氧化锆式 原电池式	烟尘	0~1000mg/Nm <sup>3</sup>	透光式、静电式
<测定成分>	<阈值>	<测定方式>																																				
SO <sub>2</sub>	0-50ppm~	红外线式、紫外线式																																				
NO <sub>x</sub>	0~50ppm~	红外线式、化学发光																																				
CO	0~50ppm~	红外线式																																				
CO <sub>2</sub>	0~20%~	红外线式																																				
O <sub>2</sub>	0~25%	磁式、氧化锆式																																				
烟尘	0~100mg/Nm <sup>3</sup>	透光式、静电式																																				
<测定成分>	<阈值>	<测定方式>																																				
SO <sub>2</sub>	0-500ppm~	红外线式、紫外线式																																				
NO <sub>x</sub>	0~500ppm~	红外线式、化学发光																																				
O <sub>2</sub>	0~25%	磁式、氧化锆式 原电池式																																				
烟尘	0~1000mg/Nm <sup>3</sup>	透光式、静电式																																				

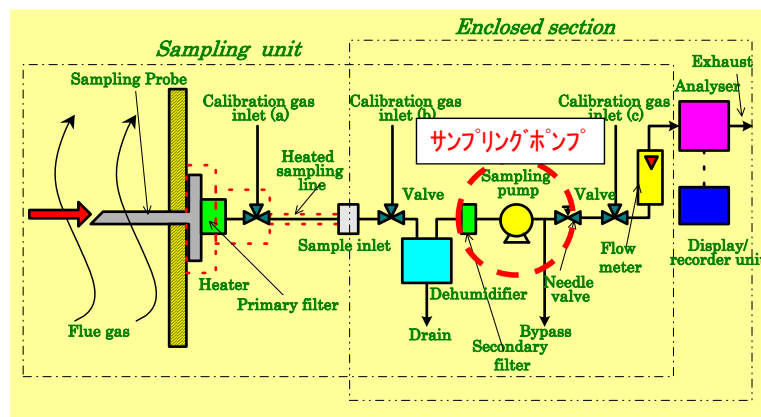
## 4. サンプリング方式

# 試料採取方式

## 試料採取方法の違いによる3つの方式

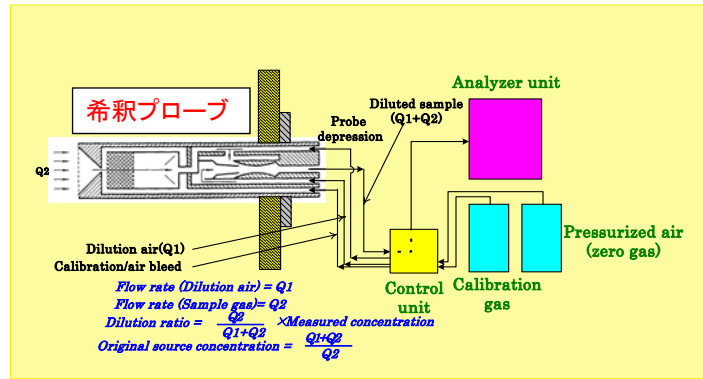
1. 試料ガス吸引採取方式 (Extractive method)
2. 試料ガス希釈方式 (Dilution method)
3. 試料非吸引採取方式 (Non-extractive method)

## 試料ガス吸引採取方式



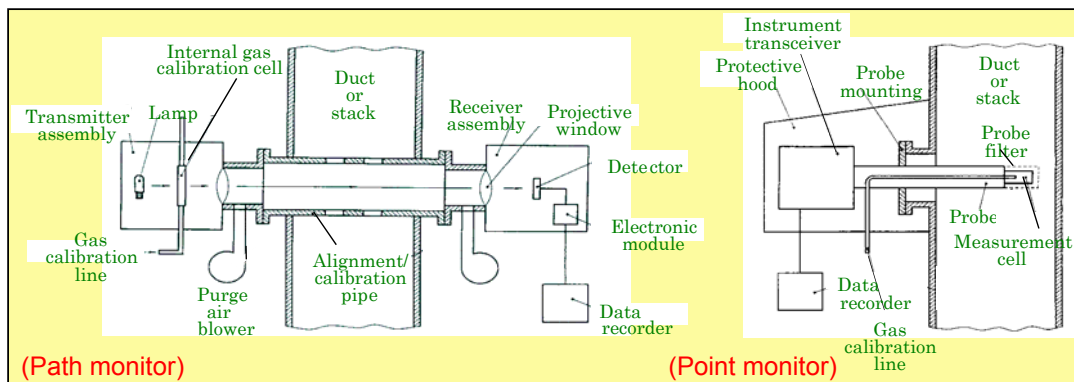
長所	短所
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 試料ガスと校正ガスが同一の条件で測定可能。</li> <li>▶ 前処理後(除湿等)の測定のため、分析計の使用条件が良い</li> <li>▶ 多成分を同一の試料採取部で測定が可能。酸素換算の算出に有利。(応答時間差が生じにくい)</li> <li>▶ 標準ガスによる校正が容易</li> <li>▶ 維持管理が容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 二酸化硫黄, 窒素酸化物の低濃度測定には加熱導管が必要</li> <li>▶ 試料採取部が複雑で、各施設に対応させるノウハウが必要</li> </ul>

# 試料ガス希釈方式



長所	短所
<ul style="list-style-type: none"> <li>希釈プローブを使用するため、高濃度、高ダスト、腐食性ガスが多い場合に有利。</li> <li>加熱導管、除湿等が不要なため、試料採取部が比較的簡単</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>乾きガス濃度の測定ができない。(別途水分計等での補正が必要)</li> <li>希釈用空気(ゼロガス相当)が常時必要</li> <li>低濃度の測定には不向き(高感度分析計が必要)</li> <li>標準ガスによる希釈プローブを含む校正が必要であり校正に時間がかかる</li> <li>酸素濃度の測定は別ラインとなるため、酸素換算値の算出に不利(応答時間差が生じる)</li> </ul>

# 試料非吸引採取方式



長所	短所
<ul style="list-style-type: none"> <li>試料採取部が不要</li> <li>構造が比較的簡単</li> <li>高濃度、腐蝕性ガスが多い場合に有利</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>乾きガス濃度の測定ができない(別途水分計等での補正が必要)</li> <li>測定濃度付近での標準ガスによる校正が不可能なため、精度管理が困難</li> <li>煙道に直接設置のため、設置工事が大変(維持管理作業が危険)</li> <li>周辺影響(温度、振動等)を受け易い</li> <li>高精度、低濃度測定には不向き</li> </ul>

# 日本の方式

どの方法を使用するかは各国・各施設の状況を加味して決定

## 日本の場合

1. 計量法による検定の取得
2. 国際的にトレーサブルな標準ガスによる校正等を含めた体系的な精度管理
3. 乾きガス濃度を直接的に測定が可能
4. 高精度の分析が可能
5. 維持管理が容易

日本は、試料ガス吸引採取方式が主流

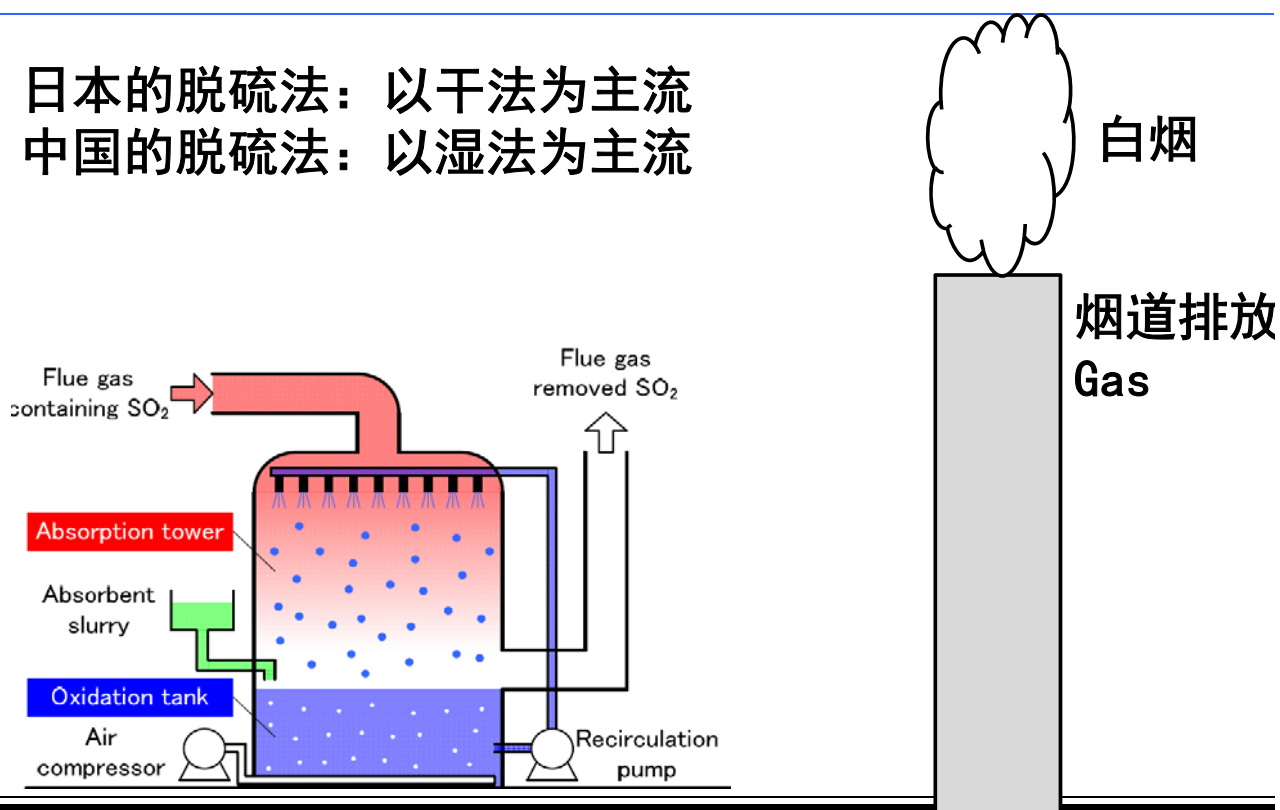
## 烟道废气的采样

	Extractive法	Dilution法	直接插入法
长处	容易校正 保养维护方便	容易校正 保养维护方便	不需要配管 适于高浓度测定
短处	采样时需要一定技术。 加热配管、水分的处置	需用零气作为稀释气体。 如将空气作为稀释气体使用，则依赖于大气浓度的变化。	难以校准
使用地区 (电力)	日本和欧洲Extractive法为主流。 在东南亚也有增加趋势。	在美国的火力发电厂使用	东南亚、新型市场国也有使用。
分析仪器厂家	HORIBA、岛津、富士电机、ABB、Siemens	Thermo	Sick

## 5. SO<sub>2</sub>計、NO<sub>x</sub>計計測技術

### 中国的烟道废气存在的问题

日本的脱硫法：以干法为主流  
中国的脱硫法：以湿法为主流



# SO<sub>2</sub>溶解損失低減方法

SO<sub>2</sub>溶解損失の防止策として多段除湿方式がある。多段除湿方式とは、除湿を一度の全量するのではなく、3～4回に分割し、しかもその除湿温度を高温から低温へと段階的に移行することにより、SO<sub>2</sub>が凝縮水に溶けるのを抑える方式である。

すなわち、図1に示すようにSO<sub>2</sub>の溶解度と水の飽和蒸気曲線とが逆比例関係にあることから、高温側(40℃)のSO<sub>2</sub>溶解度の小さいところで水分を凝縮、除去する。次に20℃で水分を凝縮、除湿し、最後に溶解度の大きい2℃で水分を凝縮、除去させる。3段で除湿分離すれば、2℃の一段で除湿した場合よりもSO<sub>2</sub>の溶解損失を少なく抑えることができる。多段除湿法のSO<sub>2</sub>溶解損失率を図2に示す。

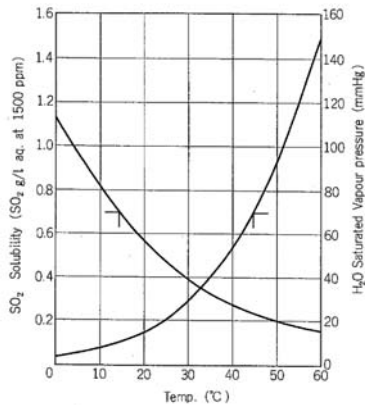


図1 SO<sub>2</sub>溶解度と水の飽和蒸気圧曲線

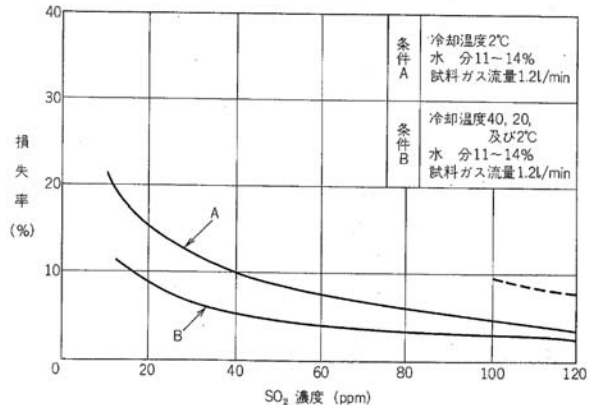
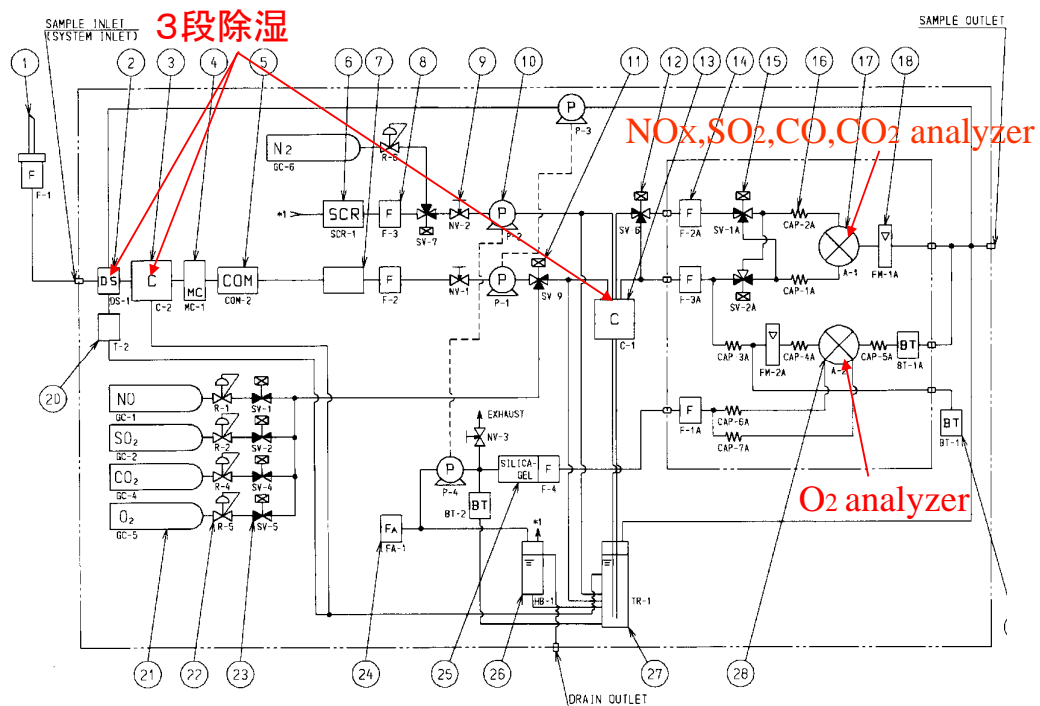


図2 低濃度SO<sub>2</sub>の溶解損失率

# SO<sub>2</sub>溶解損失低減方法

- プロブから架台入口部までの保温あるいは温調  
⇒ サンプルガスの水分露点より高い温度を保持する)
- サンプルガス中水分の多段除湿  
⇒ ガス温度の低い状態で一挙に水分を分離しない
- サンプリングラインに加圧部をできる限り作らない  
⇒ サンプル配管中にドレンを析出させない。
- SO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub>などのガス吸着性の高い材質や水分を保持しやすい材質を接ガス部に使わない  
⇒ 吸着や溶解損失を防止する。

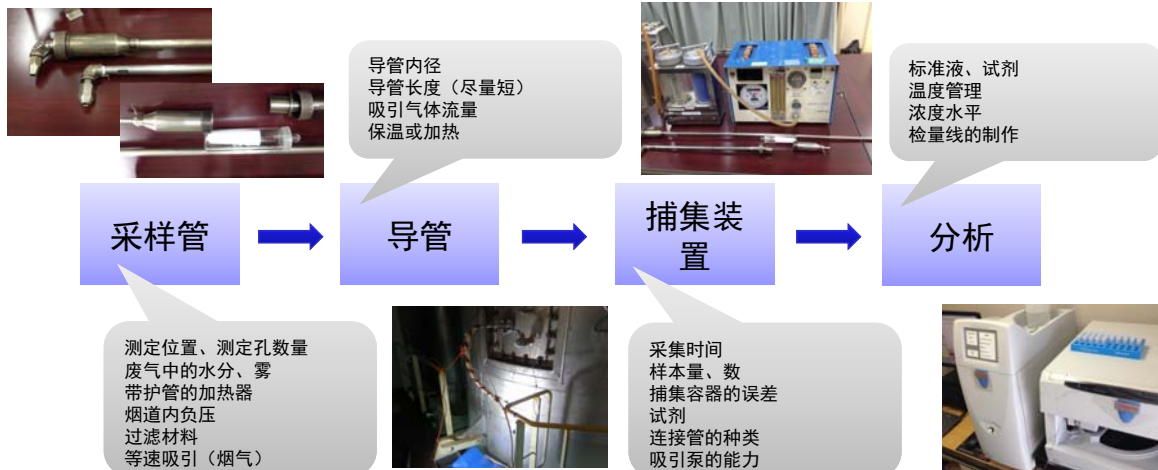
# 煙道排ガス分析装置フローシート



## 煤炭火力发电厂/湿式脱硫法废气的测定

### 专业人员整理的手动分析的要点

- 现场环境多种多样→事前掌握设施的结构及作业现场情况→研究使用适合现场情况的采样法及进行仪器设备的准备
- 烟道内废气的变动大→把握根据发生源的操作状况（燃料种类及使用量、脱硫装置等）不同产生的废气的性状→研究使用适合废气性状的采样法，同时调整发生源的操作状况。



# 怎样提高手动分析的质量

## 从实际的经验及失败中学到的技术举例

### ■改善现场作业条件

不同现场采样孔的直径有区别，在插入采样嘴时如密封不好会对采样有影响

→ 准备连接型采样孔，改善了作业条件，提高了密封性。



### ■掌握误差的原因以及找出对策

废气中含有雾及各种干扰成分，会对分析值有影响。

→采用真空采样瓶这样的短时间捕集法，并且通过增加样本数量将影响控制到最小限度。



### ■改进所使用的测定仪器

由于倾斜压力计的溅水或字过小造成的读取误差

→使用着色的甲苯使读取更容易。

（但，读数要换算成甲苯比的数值。）



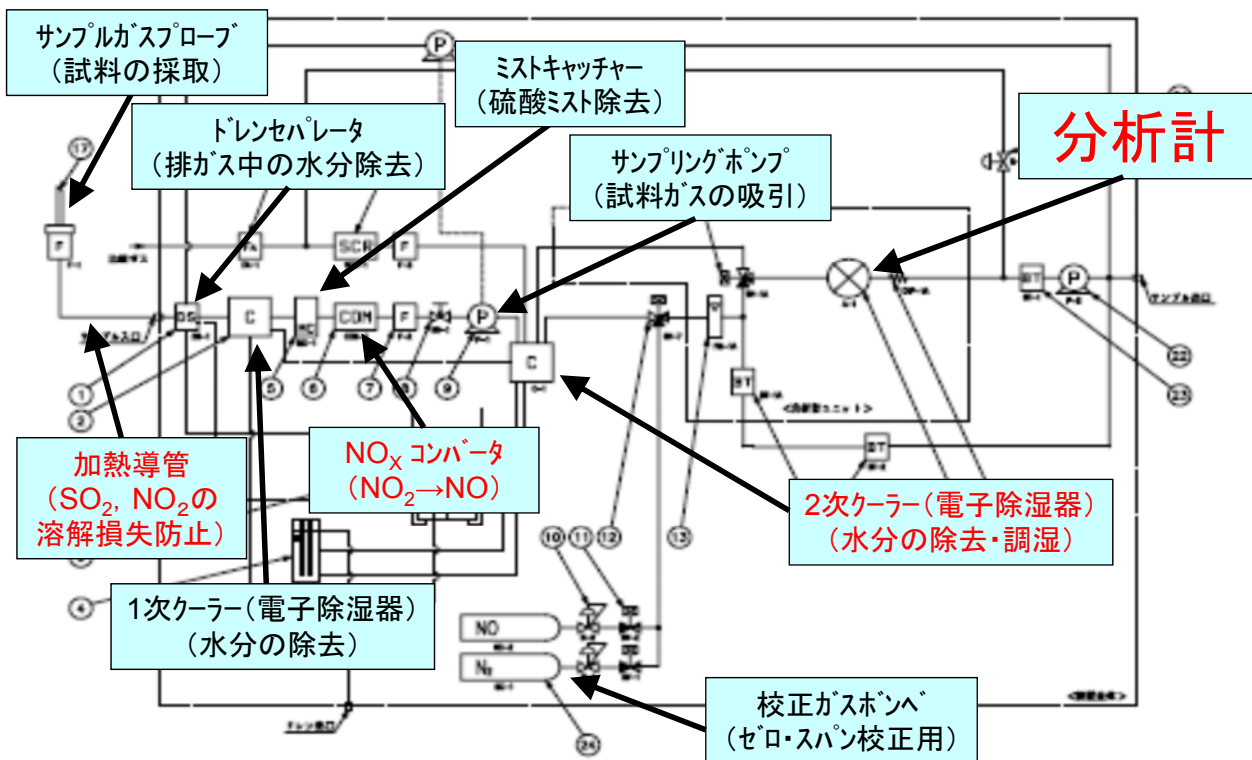
在通过规格的制定确保质量（标准物质、试剂、误差）的同时，通过改善采样作业技术也可以提高质量。

## NO<sub>x</sub>自動測定器の測定原理一覽

測定原理	測定対象成分	適用条件
非分散赤外線吸収法 (NDIR法)	一酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化炭素，二酸化硫黄，水分，炭化水素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用。
化学発光法 (CLD法)	一酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化炭素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用。
紫外線吸収法	一酸化窒素，二酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化硫黄，炭化水素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用。
差分光吸収法	一酸化窒素，二酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化硫黄，炭化水素の影響を無視できる場合又は除去できる場合に適用。
ジルコニア法	窒素酸化物	共存するアンモニアの影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用。

日本ではNDIR, CLD法が主流

# NO<sub>x</sub>分析計サンプリングシステム例



## 6. 大気モニタリング

# 測定局(モニタリングステーション)

大気汚染防止法に基づき、  
都道府県及び大気汚染防止法上の政令市で

**全国1,895の測定局(2013年):常時監視**

- ① 一般環境大気測定局(一般局) :1,478局  
移動発生源(自動車、船舶)の影響を直接受けない所  
環境測定用
- ② 自動車排出ガス測定局(自排局) :417局  
交差点に配置、自動車排気ガスの大気拡散を計測

## 大気環境基準と測定方法(常時監視項目)

項目	環境基準	測定方法(公定法)	参照 JIS No.
SO <sub>2</sub>	0.04ppm(日平均値) 0.1ppm(1時間平均値)	・紫外線蛍光法 ・溶液導電率法	B7952
CO	10ppm(日平均値) 20ppm(8時間平均値)	・非分散赤外線吸収法	B7951
SPM	0.10mg/m <sup>3</sup> (日平均値) 0.20mg/m <sup>3</sup> (1時間平均値)	・質量濃度測定法 ・ベータ線吸収法等	B7954
NO <sub>2</sub>	0.04ppm~0.06ppm (日平均値)	・化学発光法 ・吸光光度法(ザルツマン法)	B7953
OX	0.06ppm(1時間平均値)	・紫外線吸収法 ・吸光光度法(KI法)等	B7957

# 大気環境基準と測定方法(有害大気汚染物質)

項目	環境上の条件 (環境基準)	測定方法(公定法)
ベンゼン	1年平均値が 0.003mg/m <sup>3</sup> 以下	キャニスター又は捕集管により採取 → ガスクロマトグラフ質量分析計(標準法) (標準法と同等以上の性能を有することが確認された測定方法も使用可能)
トリクロロエチレン	1年平均値が 0.2mg/m <sup>3</sup> 以下	
テトラクロロエチレン	1年平均値が 0.2mg/m <sup>3</sup> 以下	
ジクロロメタン	1年平均値が 0.15mg/m <sup>3</sup> 以下	
ダイオキシン類	1年平均値が 0.6pg-TEQ/m <sup>3</sup> 以下	ポリウレタンフォームを装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたエアサンプラーにより採取 → 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計

## 一般環境大気測定局の例



## 7. 運用メンテナンス

### 装置の保守・点検



#### ▶ 過酷な使用環境

- ・屋外設置がほとんど
- ・直射日光, 高温・高湿, 粉塵 etc
- ・24時間年中稼働

環境監視計器

信頼性および長期安定性

保守・点検が  
重要

# 保守・点検項目

点検項目		点検周期	点検内容	
試料採取点	1次フィルタ	フィルタエレメント	1ヶ月	交換
		ホルダキャップ	3ヶ月	交換
		Oリング	6ヶ月	交換
	加熱導管		3ヶ月	計装空気等で清掃
	プローブ		3ヶ月	詰まり・汚れを清掃
サンプリング系	2次フィルタ		1ヶ月	交換
	ミストキャッチャ		2ヶ月	交換
	ポンプ		6ヶ月	ダイヤフラム交換
	電子冷却器		6ヶ月	放熱フィン, ファンの清掃
	NO <sub>x</sub> コンバータ		1年	交換
	ゼロガス精製器		1年	交換
	スクラバ		1年	交換
ゼロガス, スパンガス校正周期			1日~1週間 (手動校正, 自動校正)	

迅速な復旧が可能なサービス体制が必要

## 8. 教育 (日本環境技術協会)

# JETA的职责

- 建立和验证测定技术
- 新引入测定仪时的能力考试、确立定期能力考试制度  
    零点校准、标准溶液、实际试剂的标准制定
- 达到性能标准、管理标准（维护保养标准）的测定仪方可使用
- 定期召开保养维护学习班



保养维护学习班

- 关于最近的水环境行政和排水控制的报告
- 测定及质量管理技术、维护管理技术的实施

# 谢谢