

討41 オンライン分析技術の最近の進歩

山武ハネウエル(株)プロセス制御事業部

塚田 義男

1. まえがき

近年、プロセス分析計は、センサ部の技術進歩とサンプリング装置の改善により、各種プロセスの分析データのオンライン計測が確実かつ容易になって来た。本稿では、主に鉄鋼プロセスに用いられているオンライン分析計とセンサ技術の最近の進歩とその動向の数例について記す。

2. 最近のオンライン分析計とアプリケーション

2.1 ガスクロマトグラフの進歩

ガスクロマトグラフは、数多く使用されており成熟した分析計といえるが、最近の技術的な研究及び改良の中心は、分析計の高速化と高精度化である。分析の高速化とは、成分々離の状態はそのまま、分離速度をはやめ結果として分析周期を短縮することであるが、これにはカラムの分離能力の向上と、カラム切替バルブの長寿命化や検出器の小型化が重要なポイントとされている。

一方、高精度化についても、ガスクロマトグラフのコントローラ部をマイコン化した製品が使用されている。マイコン応用によって高度の演算機能、ピーク波形処理、総和補正、移動平均などにより測定値の精度を高めることが可能になった。

2.2 ガスクロマトグラフのアルゴリズム

(1) 高炉発生ガス測定

高炉々頂からの発生ガス組成は、炉況判断のための重要なデータであり、ここに使われるガスクロマトグラフは高炉操業上、必要不可欠とされている。ガスクロマトグラフは、高炉炉況を正確に把握する必要から精度の高い分析が必要である。さらに羽口などの漏水検知のために水素濃度をすばやく検出するため、高速分析も必要である。

高炉発生ガスの分析例を図1に示す。

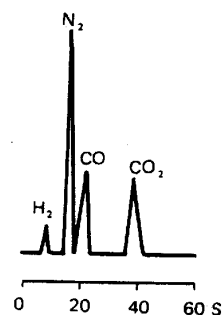


Fig.1 PGC analysis (Blast furnace gas).

(2) 高炉々内ガス測定

高炉々内のガス分布状況を知ることは、高炉操業を円滑におこなうために必要不可欠なことである。ガス分布測定方法は、ゾンデを炉内に挿入し、水平方向の各点のガスを採取し、ガスクロマトグラフにより測定する。測定された分布データは、各羽口送風流量制御、原料装入制御等に用いられつつあるが、現状、オンラインで使用するためには更に研究開発が必要である。

2.3 最近の赤外線分析計

半導体技術の応用として開発された光量子形センサはバンドパスフィルタと組合せることにより1個のセンサで多成分のガス濃度を同時に分析できる。

具体的な構造は図2の通りであるが、1600RPMで回転するフィルタホールに基準信号を作るため、測定対象ガスを封入した基準ガスセルと、測定信号を作るため、赤外線に対し不活性なN₂ガスを封入した測定ガスセルが対をなして取付けられ、各々のガスセルには、測定対象ガスの吸収波長領域の光を通すバンドパスフィルタが取付けられている。

センサには順次ガスセルを透過した赤外線が入射してくるが、センサにバイアス電流を流しておけば、入射した赤外線の量に応じた電圧信号を取り出すことができる。

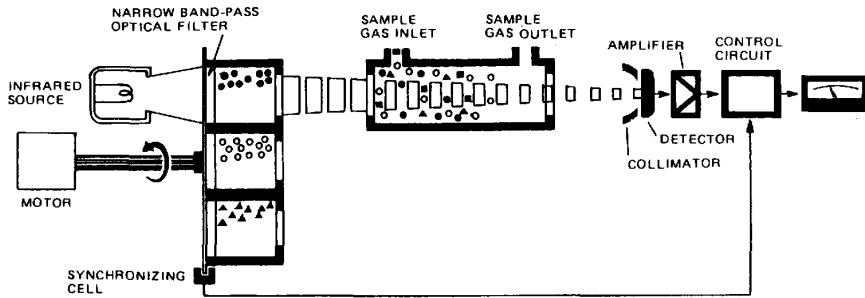


Fig. 2. Construction of 2-component type analyzer.
(infrared analyzer)

さらに、図3の基準信号と測定信号の比を演算してやれば、光源の衰えや変動、サンプルセルの窓や内面の汚れなどによるセンサ受光量の変化は無視できる。

このような方法により、大幅にドリフトを小さくして、応答の早い、多成分型赤外線ガス分析計が可能となった。

2.4 赤外線分析計のアプリケーション

(1) 転炉排ガス測定

排ガス回収における主目的は、COなどの可燃性ガスをできるだけ多く回収すると共に、O₂が爆発限界値以上に混入した部分を回収設備内で混合させないことである。このため吹錬中の転炉ダクト内のO₂、CO濃度を連続的に測定しているが回収ガス量は、センサの応答性により左右される。

(2) 真空脱ガス排ガス測定

真空脱ガス槽から排出される排ガス中のCO、CO₂、O₂を測定することにより、溶鋼の脱炭効果を測定し、高品質の鋼を製造することができる。

特に、排ガス流速に対して応答速度の遅い分析計の信号は、脱炭量演算システムで補正され使用させる。

2.5 プロセスタイトレータの進歩

プロセスタイトレータとして通常、試薬による酸化還元反応が利用されている。滴定分析には、反応の当量点検出機構や、校正曲線、標準物質の管理、汚れによるドリフト補正など複雑な操作と演算が必要であり、取扱者もかなり専門的な知識と熟練が必要であった。

最近では、ラボラトリ・オートメーションの進歩により微量滴定機構を初めとするハードウェアの信頼性の向上と、マイクロプロセッサの急速な進歩によって、各種の演算や、複雑な操作も全て自動化され、オンライン分析測定が可能となった。

2.6 プロセスタイトレータのアプリケーション

一般に熱間圧延された鋼板表面にはFeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃などが酸化皮膜として生成しており、次工程に送る前に酸洗槽で除去される。

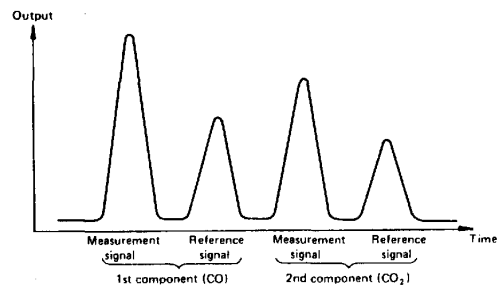


Fig. 3. Output signal produced by single rotation of filter wheel (2-component analysis infrared analyzer)

この時、槽中の塩化鉄濃度を適正に保ちつつ酸濃度を高めれば、除去効率は向上する。しかし、必要以上に酸濃度を高めると、蒸発による酸原単位の悪化と、地鉄溶損により歩留りが悪化する。従って、操業状況に見合った計測制御が必要である。

酸濃度測定は、従来いろいろ試されて来たが、問題は山積していた。

これは、酸液の汚れ、腐蝕にたえられるサンプリング装置の開発の遅れ、分析計の信頼性の低さ汚れによる電極のドリフト、共存成分による妨害や干渉などが解決できなかったことによる。

図4は、これらの諸問題を解決するために開発されたオンラインプロセス、タイトレータの一例であり、遊離塩酸及び全鉄を水酸化ナトリウム標準液により、電位差滴定を行う酸濃度測定装置であり、長期連続運転に成功した例である。

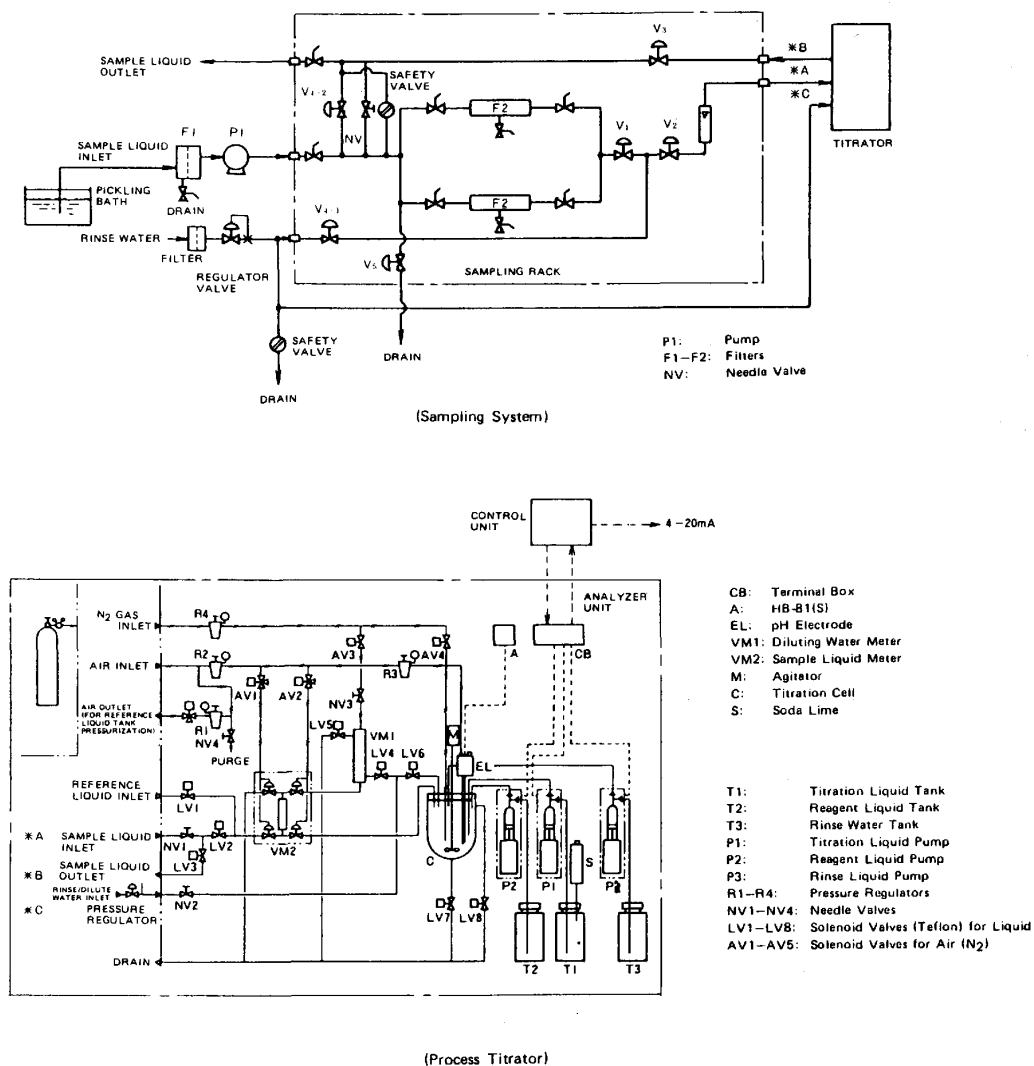


Fig. 4 Process titrator and Sampling system

2.7 その他の分析計

その他の分析計としては、熱伝導式分析計、磁気式、ジルコニア式の酸素分析計などがあげられる。

- (1) 熱伝導式分析計は、主に H_2 、 CO_2 の分析に用いられている。共存成分の種類によっては、誤差を生ずるおそれがある。そのため、共存成分を他の分析計で測定し、補正し真の濃度を測定する方法がとられている。
- (2) 磁気式酸素分析計は、磁気風式と、磁気圧力式がある。磁気圧力式分析計は、最近製品化された分析計で、応答速度が早い、共存成分の影響を受けない、低濃度測定が可能であるという特長がある。
- (3) ジルコニア式酸素分析計は、センサを直接プロセス内に挿入し測定できることである。そのためサンプリング装置が不要となり、保守の点で容易になっている。しかし、測定気体に可燃性成分が含まれていると検出器内で燃焼するため、もとの酸素濃度より低い値として測定される。

3. センサ技術の動向

センサ技術におけるここ数年の進歩は著しい。特に、シリコン基板または GaAs を中心にした化合物半導体とその微細加工技術をベースとしたセンサ技術の発展がめざましく、分析計におけるセンサもこの例にもれない。一例として、図5には5cmのシリコンウェハを用いたガスクロマトグラフを示す。カラム、熱伝導度センサ、バルブを一体にしたもので、断面積 0.06 mm^2 の微細カラムにより高速分析ができる。

報告によれば、100種類のガスをPPMレベルから測定でき、10成分のガスを1サイクル45秒で分析できるようである。一方、ガス濃度を直接センシングできる半導体ガスセンサは、ガスがふれることにより、電気伝導度が増加するタイプである。このような直結型ガスセンサは応答も早く、サンプリング装置が一般には不要になるため、メンテナンス上の利点も大きくなる。

また、酸化錫にPdを0.5%加えた表面制御型センサは、作動温度を適切に与えることにより、 H_2 及び C_2H_2 などに對し選択的に感度を高くすることができる。

一方、半導体の表面抵抗が表面に垂直な電界によって変化する電界効果型FETセンサも研究が進み、なかでも、FETゲートの絶縁膜に SiO_2 と Si_3N_4 の

2層膜を用い、イオン感応層で覆ったFETイオンセンサ(ISFET)によるPH、 CO_2 などの測定は、とくに小型化(マイクロFET)されいろいろな分析への応用がすすんでいる。

4. あとがき

本稿では、オンライン分析技術の進歩とセンサ動向の事例について記したが、今後さらに半導体技術の進歩にともなって、サンプリング装置、センサ技術を含めたシステム的研究開発に期待することが大きいと思われる。

参考文献

- 1) 節原 淑夫: 岡本邦明、オートメーション 20(1975)3、P15
- 2) 桑原 敏久: 計装、23(1980)7、P22
- 3) 木下 健児: 化学の領域増刊、ガスクロマトグラフィ最近の進歩(1980) P63
- 4) 山中 明彦: 岡本邦明、後藤 勉: センサ技術、3、(1983)3、P33
- 5) 松本龍太郎、佐藤公隆、鈴木堅市: 鉄と鋼、65(1979)、P1780
- 6) S. C. TERRY, J. H. JERMAN, AND J. B. ANGELL
IEEE TRANS. ON ELECTRON DEVICE, ED-26(1976)
- 7) J. B. エンジェル、S. C. テリー、P. W. バース、サイエンス、13(1983)6、P18

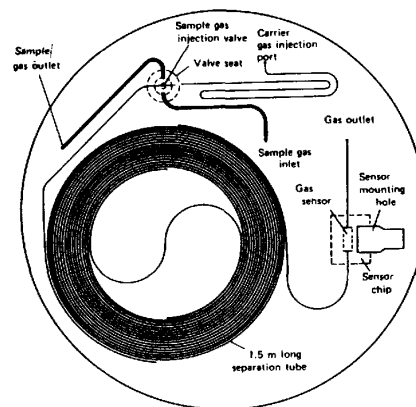


Fig. 5 Semiconductor gas chromatography