

© 1984 ISIJ

プロセス分析計の進歩と将来動向



塚田 義男*・福田 隆平**

Progress and Technical Trend of Process Analyzer

Yoshio TSUKADA and Ryuhei FUKUDA

1. まえがき

我が国の大鋼業における計測制御技術の進歩は、設備および操業技術の進歩とあいまつて高品質の製品を生みだし、設備稼動率を向上させ、高生産性をもたらした。

しかしながら、従来多くの計測データは、温度、圧力、流量、液面など、いわゆる4大プロセス変数を主体としており、より良い製品を生みさらに高度な操業を行うには、成分分析データの計測が、ますます重要になつてきている。

これに対し、近年プロセス分析計本体の技術進歩とサンプリング装置の改善により成分分析データのオンライン

計測が確実かつ容易になつてきた。表1に大鋼業に、使用されている代表的なプロセス分析計の進歩を示す。これら分析計は、各種大鋼プロセスに設置され、省エネルギー、操業改善、製品の品質向上などに役立つている。例えば赤外線分析計のセンサに半導体素子を用いたことにより分析速度が早まり、転炉のガス回収の効率向上、脱炭量の予測計算の的確さをもたらした。

一方ガスクロマトグラフ分析計においても高炉ガス測定の場合、その分析周期が1min以内という短時間のオンライン計測が可能になり、操業技術の向上に役立っている。

現在、燃焼制御技術の大幅な改善に役立っている、ジ

Table 1. Progress of process analyzer.

	1960	1970	1980	1990
Chromatography		<ul style="list-style-type: none"> ◦ Practical application of industrial gas chromatography ◦ High speed gas chromatography 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Gas chromatography with microcomputer (with automatic calibration) ◦ Si wafer type gas chromatography 	
Optical analyzer	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Electrostatic microphone type sensor 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Multicomponent type semiconductor sensor 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ Application of Diode Laser
Electrochemical analyzer			<ul style="list-style-type: none"> ◦ pH electrode (with ultrasonic cleaning) ◦ pH composite electrode 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Process titrator with microcomputer ◦ pH meter (with automatic calibration)
O ₂ analyzer	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Magnetic type 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Zirconia type ◦ Practical application of online control 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Magneto-pressure type ◦ Zirconia with microcomputer Magneto-pressure type (with automatic calibration) 	
Others	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Heat conduction type analyzer 		<ul style="list-style-type: none"> ◦ Development and progress of various sampling equipment ◦ Mass spectrometry 	

昭和58年12月19日受付 (Received Dec. 19, 1983) (依頼解説)

* 山武ハネウェル(株)プロセス制御事業部 (Process Control Div., Yamatake-Honeywell Co., Ltd.)

** 山武ハネウェル(株)機器制御事業部 (Residential & Apparatus Div., Yamatake-Honeywell Co., Ltd., 1-12-2 Kawana Fujisawa 251)

ルコニア式酸素分析計は、従来のサンプリング装置を用いた磁気式酸素分析計と異なり、直接炉内にプローブを挿入し、むだ時間を排除して O_2 値を測定することにより最適燃焼制御を実現している。このほかプロセスの発生ガス組成をガスクロマトグラフなどにより測定し、ガスカロリー値を制御しガス利用技術を向上させることも行われている。上記のごとくプロセス分析計の用途は、従来の監視という面のみならずその計測データは制御に用いられつつある。

しかし操業側の要求データからみれば、プロセス分析計により得られるデータは一部分にしか過ぎない。さらに計測密度を高くし、より多くの正確な情報を得ようとするならば、ラボ分析によるデータも検討し、情報内容が豊かで正確かつ迅速な計測システムに今後発展させていかなければならない。本稿では現在鉄鋼業に用いられている主なるプロセス分析計の現状と進歩、およびセンサ技術の将来動向について解説する^{1,2)}。

2. 最近のプロセス分析計とそのアプリケーション

2.1 クロマト分析

ガスクロマトグラフは、鉄鋼設備におけるプロセス分析計の代表的なものであるが、これ以外のクロマト分析計がオンラインで使われている例はないと思われる。

本節では、プロセスガスクロマトグラフ (PGC) にまとをしぼり、最近の技術的進歩、測定法の特長、および応用例を述べる。なお測定原理は広く知られていると思われる所以説明を割愛する。

2.1.1 最近の PGC の進歩

PGC は約 20 年前から実用化され、技術的に成熟した分析計といえるが、最近二つの面から研究あるいは改良が進んできている。その一つは分析の高速化で、他は高精度化である。

間欠測定の欠点を補うものとして、高速ガスクロマトグラフはすでに 1975 年に日本で発表されており³⁾、その後実績を重ねてきているが⁴⁾、最近になって各方面で分析の高速化の研究が広まつてきている^{5,6)}。分析の高速化は成分分離の良さをそこなうことなく、分離速度をはやめ結果として分析周期を数倍程度短縮することであり、これにはカラムの分離能力の向上だけでなく、切替バルブや検出器の長寿命化や小型化が必要とされる。

PGC のコントローラ部をマイコン化した製品がここ 2~3 年の間に多数発表されている^{7)~10)}。マイコンによつて実現される高度の演算機能、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であり、高精度化の一つの現れといえる。またアナライザ部の改良による高精度化への研究も行われている⁷⁾。

2.1.2 PGC 測定法の特長

分析過程が成分分離と濃度測定という二段から成つて

いるというのが他の連続測定型の分析計にみられない特長であり、このため共存成分の干渉がない、多数の成分が測定できる演算処理がしやすいといった長所を持つていて。反面、間欠的にしか測定値が得られない欠点を持っている。これらの特長から PGC を適用するプロセスがおのずと決まつてくる。すなわち濃度変化は激しくないが、機器の高い精度と安定性が要求されるような場合、たとえば高炉炉頂ガス分析には、PGC が最適であるが急激な濃度変化の過程を測定したいような場合、たとえば転炉ガス分析には PGC は使われていない。

2.1.3 PGC の応用

ここでは具体的な実績を例として、PGC のハードウェアの面から鉄鋼プロセスへの応用について記す。

(1) 高炉炉頂ガス分析

高炉炉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 PGC は高炉操業上、必要不可欠といわれている。PGC に対しては、高炉炉況を正確に把握する必要から高精度の分析を行え、さらに水素濃度変化にすばやく対処するため高速分析を行えるという機能が要求される。

分析例を図 1、カラムシステムを図 2、主な分析パラメータを表 2 に示す。

(2) 高炉ゾンデガス分析

運転中の高炉炉内は、現在なお不明な点が多く、数々の計測の試みが行われている。ガスサンプリング用ゾンデを炉内に挿入し、いろいろの場所でガスを採取し、そ

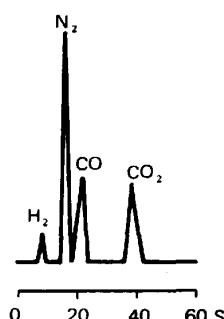


Fig. 1. PGC analysis sample.
(blast furnace gas)

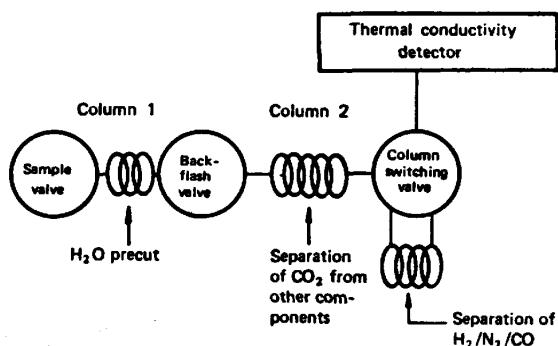


Fig. 2. PGC column system. (blast furnace gas)

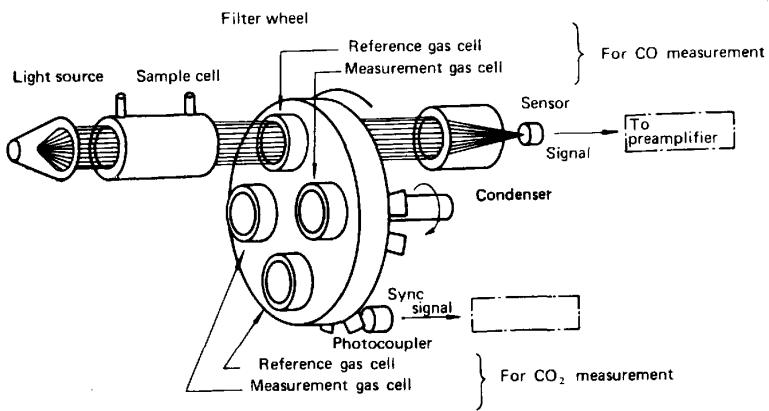


Fig. 3. Construction of 2-component type analyzer. (infrared analyzer)

Table 2. Major analysis parameters of PGC. (blast furnace gas)

Analysis cycle	60 sec
Carrier gas	He
Sensor	Thermal conductivity sensor
Components measured	H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂

これらを PGC により分析するのも試みの一つである。

この場合、通常は各採取点に対応して用意されたガスホルダーにガスをため込み、その後それらを順次 PGC により分析する方法が採用されている。

この応用での分析例、カラムシステム、主な分析パラメータは、(1)項と同様である。

(3) カロリー測定

製鉄所内の各プラント発生ガス (B ガス、C ガス、LD ガスなど) をカロリー調整し、燃料として再利用することが行われているが、カロリー調整前後のガスのカロリー測定に PGC が多く使われている。PGC の測定データは、成分濃度であるため、カロリー値だけでなく比重、ウォッベ指数、理論空気量の算出も同時にを行うことができる。

2.2 光分析

鉄鋼業で利用されているプロセス用の光分析計は、比較的種類が少なく、紫外線法、比色法なども若干あるが、大部分は赤外線法である。

光分析計は光源と受光器を有し、鉄鋼プロセスに多いダストとか振動に弱い面がある。しかし近年、従来のコンデンサマイクロフォン型センサ以外に、半導体赤外線センサを利用した振動に強いオンライン制御用赤外線分析計が開発されているのでその概要を記す¹¹⁾。

2.2.1 最近の赤外線分析計の進歩

近年の高度化した半導体技術の応用として開発された赤外線の受光素子には見るべきものがあり、熱形センサのボロメータや、光量子形の半導体センサは機械的振動に強く、取り扱いが簡単であり、長寿命でもある。

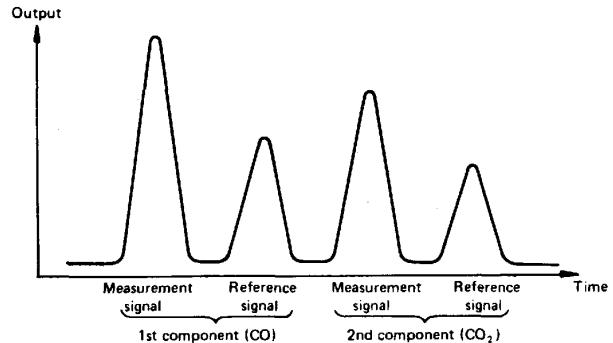


Fig. 4. Output signal produced by single rotation of filter wheel. (2-component analysis infrared analyzer)

特に熱形センサに比べ、応答速度が早い¹²⁾ことを利用した光量子形センサはバンドパスフィルタと組み合わせることにより、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 3 のとおりであるが簡単に説明すると 1600 RPM で回転するフィルタホイールに、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り付けられ、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り付けられている。

この場合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。

さらに図 4 のように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の受光量の変化は無視できる。

このような方法により、大幅にドリフトの少ない、応答の早い、多成分型赤外線ガス分析計が可能となつた。

さらに近い将来、鉛カルコゲナイト系の赤外線半導体レーザを光源に用いた、小型、高感度、高分解能のガス検知装置の実用化が期待される。これは動作電流を変えることにより発振波長を連続的に変えることができる¹³⁾

ので吸収波長の異なる多種類のガスを、ダストや振動の影響を受けない遠方から、分析できる。

2.2.2 赤外線分析計の応用

ここではエネルギー有効利用の一環として鉄鋼各社で採用されている転炉ガス回収設備と、品質向上を目的とした真空脱ガス設備における分析例について述べる。

(1) 転炉ガス回収設備

排ガス回収における基本的な事項は、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が爆発限界以上に混入した部分を回収系統内で混合させないことである。

この目的のために吹鍊中の転炉ダクト内のO₂、CO濃度を連続的に測定している¹⁴⁾。

この場合大きな問題となるのはセンサの応答の遅速であり応答を1s早めることによる回収ガス量の増加は無視できない。

(2) 真空脱ガス設備

真空脱ガス設備における基本的な事項は、溶鋼中の炭素成分の除去である。

真空脱ガス槽から排出される排ガス流量と、分析計でCO、CO₂、O₂などを測定することにより、溶鋼の脱炭効果を測定し、付加価値の高い鋼を製造することができる。

特に排ガス流量に対して遅れ時間の大きい分析計の信号は、脱炭量演算システムで補正され使用される。

2.3 電気化学式分析

電気化学式分析計は実験室用液体分析計として、その

歴史も古く、各研究者によつて少しづつ改良されてきた。その大部分はセンサとしてpH電極、ORP電極、イオン電極、電気伝導度、比色法などを用いて、直接または試薬による反応を利用して測定されている。

ここでは上記のセンサを単独または組み合わせて用いることにより各種液体の濃度分析が可能なプロセス・タイトレータについて概説する。

2.3.1 プロセス・タイトレータの進歩

プロセス・タイトレータは、多くの場合、試薬による酸化還元反応が利用されている。このため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など複雑な操作と演算が必要であり、取扱者も相当に専門的な知識と、熟練が必要であつた¹⁵⁾。

従つてオンライン分析計としての使用例は皆無であつたが、最近はラボラトリ・オートメーションの進歩によつて実現されるようになつた。すなわち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つて、各種の演算をはじめ複雑な操作もすべて自動化され、オンライン制御の可能な分析計の仲間入りを果たした。

2.3.2 プロセスタイトレータの応用

鉄鋼業における酸洗設備にはステンレス鋼板、亜鉛めつき、圧延鋼板などがある。

圧延鋼板の場合、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、次工程に送る前に塩酸などで除去される。

この時槽中の塩化鉄濃度を適正に保ちつつ、酸濃度を

Table 3. Comparison of acid concentration measuring systems.

Comparison item \ Measuring method	Automatic titration method	Colorimetry + specific gravity method	Conductivity + specific gravity method
Principles of measurement	<pre> graph TD NaOH[NaOH] --> AutoTitration[Automatic titration] AutoTitration --> HCl[HCl] AutoTitration --> FeCl2[FeCl2] </pre>	<pre> graph TD SG[Specific gravity] --> Temp[Temperature] Temp --> Char[Characteristic curve] Char --> HCl[HCl] Char --> FeCl2[FeCl2] Char --> Color[Colorimetry] </pre>	<pre> graph TD SG[Specific gravity] --> Cond[Conductivity] Cond --> Char[Characteristic curve] Char --> HCl[HCl] Char --> FeCl2[FeCl2] Char --> Temp[Temperature] </pre>
Method of measurement	Direct measurement	Indirect measurement	Indirect measurement
Sampling equipment	Required	Required	Not required
Influence of coexisting components	Small	Some	Some
Measuring cycle	Intermittent (15 to 20 min.)	Continuous	
Maintenance	Replenishment of titration solution	Review of characteristic curves	Review of characteristic curves

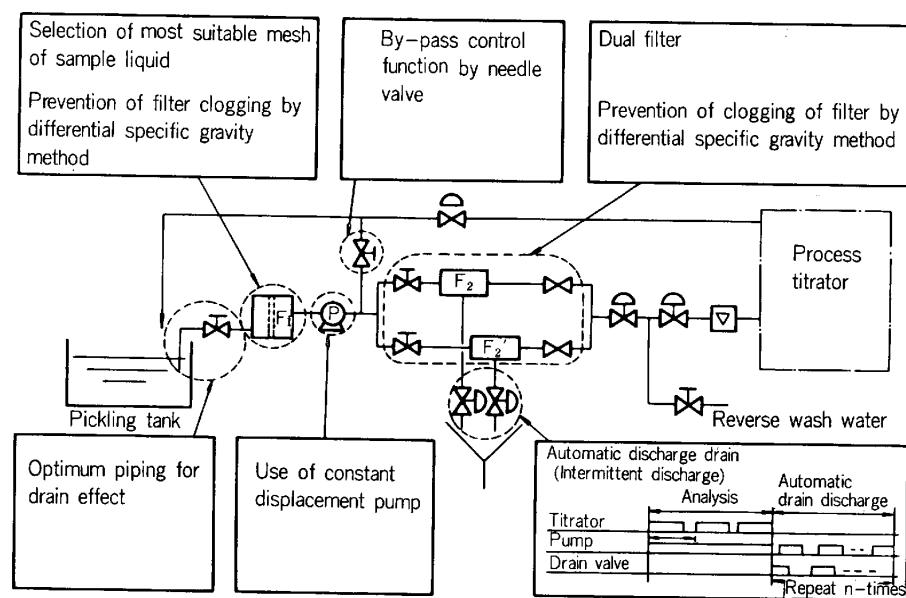


Fig. 5. Features of sampling equipment. (Process titrator)

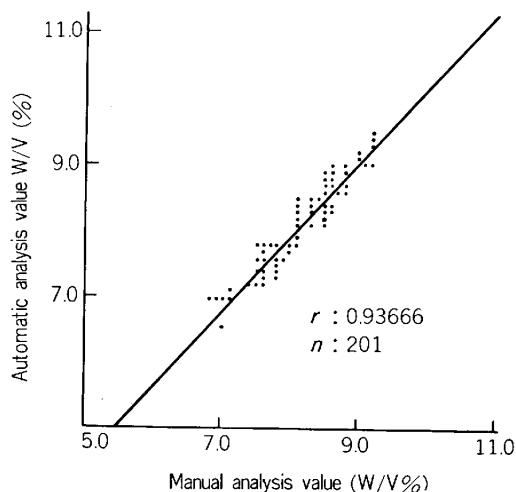


Fig. 6. Correlation between automatic analysis by process titrator and manual analysis.

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。

従つて操業状況に見合つた制御が必要である。

酸濃度の測定には表3のように従来からいろいろ試みられているが、まだ問題が多いようである。

これは酸液の汚れのために長期の連続運転に耐えられるサンプリング装置の開発の遅れと、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困難な問題が多く、これらをバランスよく解決できなかつたことによる。

図5のサンプリング装置は、遊離塩酸及び全鉄を水酸化ナトリウム標準液によって電位差滴定を行うプロセスタイトレータを組み合わせることによつて、これらの問題をある程度バランスよく解決し、連続3カ月間の運転

に成功した例である。

実際に測定したデータと手分析値との相関関係を図6に示す。サンプルデータは約200、相関係数は約0.94と、非常に良い数値を示した¹⁶⁾。

本装置は現在簡単な制御系に組み込まれているが、近い将来、酸洗槽の容積、鋼板の移動スピード、板幅、などを考慮したフィードフォワード制御系も検討する必要があろう。

2.4 その他の分析計

クロマト分析、光分析、電気化学式分析以外の分析計としては、熱伝導式分析計、磁気式、ジルコニア式の酸素分析計、カロリメータ、質量分析計などがある。

熱伝導式分析計は、気体がもつ物理的性質(熱伝導度)の差を利用して、混合気体の濃度を測定するものであり主にH₂、CO₂の分析に用いられている。本分析計は、連続測定が可能であるが共存成分の種類によつ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式がとられている¹⁷⁾。

磁気式酸素分析計は、気体の酸素分子のもつている常磁性を利用したもので、磁気風を利用する方式と、磁気圧力式のふたつがある。磁気圧力式分析計は、最近製品化された分析計であり、応答速度が早い、共存成分の影響をうけない、低濃度測定が可能であるという特長をもつている。ジルコニア式は、酸素イオンによる起電力を利用し、酸素濃度を測定する方式である。磁気式と異なる点は、プローブ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になり、保守の点で容易になつていて。現在、各種燃焼炉ではよく使用されているが、測定気体に可燃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¹⁸⁾¹⁹⁾。

質量分析計は、真空槽内で、試料をイオン化し生じたイオンを磁場により分離し、それぞれのイオンコレクタでイオン電流としてとらえ、各成分の濃度分析をする方式である。本分析計は、現在ではまだ実験室用分析計の域を出ない面もあり、プロセス分析計として使用するには検討・改善する余地が多い。しかし、多成分がほぼ連続的に高精度で測定できるので、最近では高炉、転炉などのプロセスの発生ガス分析に用いられてきている。

3. 分析計におけるセンサ技術の進歩と将来動向

センサ技術におけるここ数年の進歩は目をみはるものがあり、特にシリコン基板または GaAs を中心と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 Pb-Se を用いた光量子型赤外センサを図 7 に示す。

一般に分析計センサは、その検出すべき物理量を直接センシングすることが困難であり、またできたとしても安定した性能を長期にわたって維持することに難が多い。しかしその中でも、数多くの芽が育ちつつあることも確かである。

図 8 には 5 cm のシリコンウェハを用いたガスクロマトグラフを示す²⁰⁾²¹⁾。カラム、熱伝導度センサ、バルブを一体に構成したもので、断面積 0.06 mm² の微細カラムにより従来のガスクロでは考えられなかつた高速分析ができるものである(図 9)。このシリコンウェハを 5 個用いた携帯型ガス分析計がすでに商品化されており、これは、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 s で分析できるものである²²⁾。

現在、鉄鋼におけるガス分析はガスクロマトグラフ、赤外線分析計、熱伝導度式など種々の方法が使われているが²³⁾、ガス濃度を直接センシングできる信頼できるガ

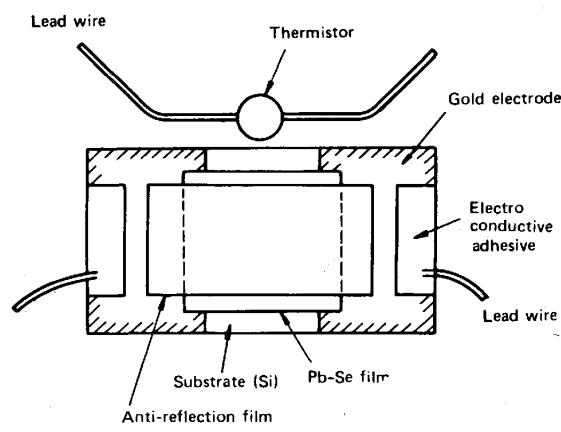


Fig. 7. Pb-Se infrared sensor.

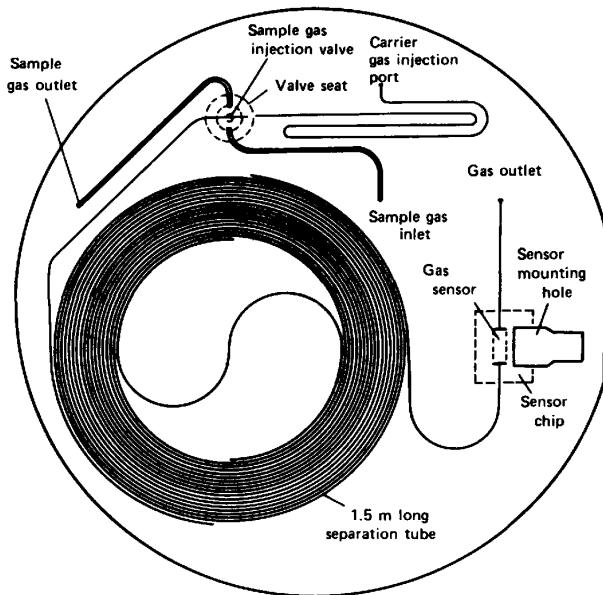


Fig. 8. Semiconductor gas chromatography.

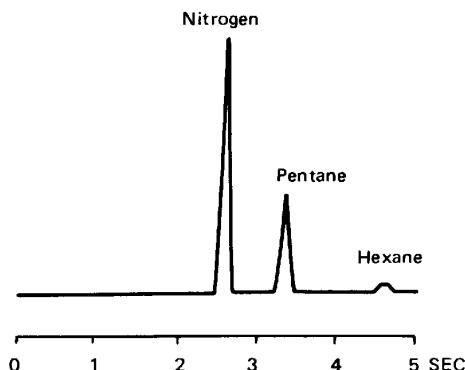


Fig. 9. Chromatogram of semiconductor gas chromatography.

スセンサも進歩を示している²⁴⁾。このような直結型ガスセンサは、分析のオンライン化に役立ち、またサンプリングシステムが一般にはいらなくなるため、メンテナンス上の利点も大きくなるであろう。

特に半導体ガスセンサは金属酸化物半導体がガスにふれることにより、その電気伝導度が変化することを利用しておる、今後更に感度のよい安定なものが得られるようになるであろう²⁵⁾。

たとえば酸化錫に Pd を 0.5% 加えた表面制御型(ガスと接する半導体表面へのガスの吸着反応を利用)センサのガス検出特性の一例を示すと図 10 のように、作動温度を適切に与えることにより H₂ 及び C₃H₈ などに対し選択的に感度を高くすることができる。貴金属 Pd, Pt などの量もこれらの選択的感度に微妙に影響する。

一方、半導体の表面の抵抗が表面に垂直な電界によつて変化する電界効果を利用する FET センサも研究が進み²⁶⁾なかでも FET ゲートの絶縁膜に SiO₂ と Si₃N₄ の 2 層膜を用い、イオン感応層で覆つた FET イオンセン

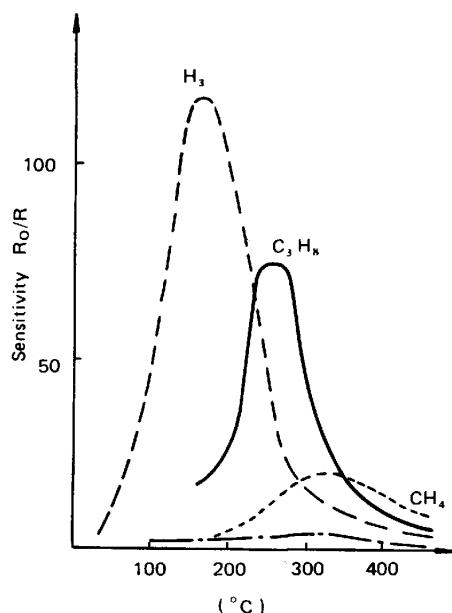


Fig. 10. $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ (0.5 wt%) sensor detection characteristics. (surface control type gas sensor)

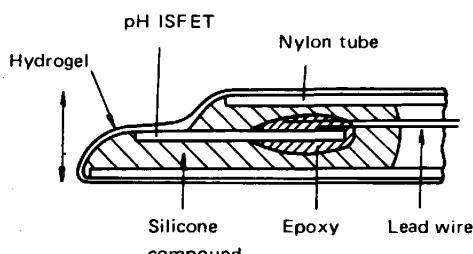


Fig. 11. Micro ISFET pH sensor.

サ (ISFET) による PH, CO_2 などの測定はとくに小型化 (マイクロ ISFET) され医学的用途への応用がすすんでいる (図 11)²⁷⁾.

オプトエレクトロニクスの進歩もめざましいものがあるが、分析計センサとして期待されるものに半導体レーザの分光分析への応用がある²⁸⁾. 特に中赤外域 (2~30 μm) における可変波長半導体レーザは分子ガスの組成、濃度の測定に応用されており、波長分解能がたかく妨害物質からの分離もしやすくなっている。またレーザマイクロプローブを用いた分析技術は局所的な部分の成分を広範囲な試料 (気体、液体、固体、有機、無機) を対象として分析でき、将来どのように発展するか期待されるものの一つである²⁹⁾.

4. あとがき

本稿では計測器メーカーの立場から、鉄鋼におけるプロセス分析計の現状と将来動向について解説を行つた。現

状ではオンライン化よりも分析すること自身のむずかしさが相当残つており、センサ技術も含め今後の研究開発に期待することが大きいと思われる。

テーマの大きさにくらべ限られた紙数でわかりやすく紹介するのは困難であつたが、詳細については末尾文献を参照にしていただければ幸いである。

本稿をまとめるにあたり、鉄鋼協会の方々の御意見を拝聴した。ここに謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 坪井邦夫: OHM, 7 (1983) 3, p. 27
- 2) 福田武幸: 電気学会誌, 102 (1982) 5, p. 58
- 3) 節原淑夫, 岡本邦明: オートメーション, 20 (1975) 3, p. 15
- 4) 桑原敏久: 計装, 23 (1980) 7, p. 22
- 5) 木下健児: 化学の領域増刊, ガスクロマトグラフィー最近の進歩 (1980), p. 63
- 6) 中村誠造: 計測技術, 10 (1982) 3, p. 94
- 7) 市原昭, 中村誠造: 計装, 23 (1980) 7, p. 15
- 8) 倉敷賢一: 計装, 23 (1980) 7, p. 31
- 9) 杉村知克: 計装, 23 (1980) 7, p. 39
- 10) 西野忠, 福永正雄: 計装, 24 (1981) 9, p. 65
- 11) 山中明彦, 岡本邦明, 後藤勉: センサ技術, 3 (1983) 3, p. 33
- 12) 宮尾亘: 電子技術, 20 (1978) 5, p. 2
- 13) 篠原宏爾, 植田陽一: 日経エレクトロニクス, No. 301 (1982), p. 153
- 14) 馬田一, 山田純夫, 数土文夫, 矢治源平, 小高幹男: 川崎製鉄技報, 15 (1983) 2, p. 133
- 15) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1780
- 16) 弦田登, 伊藤康道, 相原正樹, 片桐秀明, 松田修, 玉井敏行: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1101
- 17) 伊藤勝治郎: 計測技術, 9 (1981) 1, p. 96
- 18) 山下渕: 工業分析 (上) (1964) [日刊工業新聞社]
- 19) 田中猛夫, 松野薰: 計測技術, 9 (1981) 1, p. 84
- 20) S. C. TERRY, J. H. JERMAN and J. B. ANGELL: IEEE Trans ON Electron Device, ED-26 (1976), p. 1880
- 21) 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, p. 18
- 22) Microsensor Technology Inc. Product Specification (1982)
- 23) 須藤恵美子: ぶんせき, 53 (1979), p. 289
- 24) 山添昇, 三浦則雄: 化学工業, 33 (1982), p. 513
- 25) 山添昇: 電気化学及び工業物理化学, 50 (1982) 1, p. 64
- 26) 松尾正之, 江刺正喜: 電気化学及び工業物理化学, 50 (1982) 1, p. 64
- 27) 江刺正喜: 化学工業, 33 (1982), p. 481
- 28) 宮崎和彦: ぶんせき, 80 (1981), p. 539
- 29) 古谷圭一: 応用物理, 50 (1981), p. 1049