

分離膜を用いる絶縁用混合ガスの分離回収法の開発

(課題番号 13650305)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

京都大学図書



9810059056

附属図書館

平成15年5月
研究代表者 山本 修
(京都大学大学院工学研究科)

分離膜を用いる絶縁用混合ガスの分離回収法の開発

(課題番号 13650305)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

平成15年5月
研究代表者 山本 修
(京都大学大学院工学研究科)

はしがき

現在の電力分野におけるガス絶縁方式では、優れた絶縁能力を有する SF₆ ガス（六フッ化硫黄ガス）が専ら使われている。しかし、SF₆ ガスは地球温暖化効果 (GWP: Global Warming Potential) が CO₂ に比して約 24,000 倍と非常に大きいので、1997 年に京都で開催された COP3 では CO₂ や他のフロンガス等と並んで削減対象に指定されている。また、大量の SF₆ ガスを使用する長距離ガス絶縁ケーブルでは、ガスにかかるコスト削減も重要な課題になっている。これらの理由で、SF₆ の長所を生かしつつもその使用量を削減するため、N₂ 等の通常ガスに少量（5～20%程度）の SF₆ ガスを混ぜた混合ガス絶縁方式が国内および欧米において活発に研究されている。SF₆ と N₂ との組み合わせでは、少量の SF₆ を混入するだけで放電電圧が非線形に上昇する相乗効果のあることが分かっており、絶縁ガスとしてこの効果を利用するものである。しかし、このような低濃度の混合ガスを使用した後のガス分離回収装置の無いことが本絶縁方式を採用する上で最大の技術的難点とされてきた。

本研究は、このような絶縁用混合ガスの分離・回収に適した装置を開発するものである。本研究で採用するガス分離はポリイミド製の分離膜を用いるもので、これは膜を透過するガスの速度がガスの種類によって異なる性質を利用するものである。これまでの研究でポリイミド膜は SF₆ よりも N₂ を数十倍透過しやすいこと、また膜の温度を 100℃まで上げることによって 100 倍まで透過しやすくなることが分かっている。また、5 から 20%の SF₆ を含む混合ガスを作成し、単一の分離膜ユニットを用いて実際に分離特性を調べた結果、分離後に回収した SF₆ の濃度が 90%以上になり、一方で、分離過程で外部に漏洩する SF₆ の量（回収損失）が数 10%と高いことがわかっている。

本研究では上記の回収ガス中 SF₆ 濃度をさらに上げ、かつ回収損失をできるだけ小さくするため、2 組の分離膜ユニットを接続するカスケード方式を開発した。カスケード方式は 1 段目のユニットの供給ガス圧と回収ガス流速を変えることによって回収ガスを高濃度化し、2 段目ユニットの供給ガス圧を変えることによって回収損失を低減する方式である。この方式で回収ガス中 SF₆ 濃度は 98%以上となり、回収損失も 1%以下とすることができた。また、このような高濃度、低損失の分離回収を確実にを行うための供給ガス圧やガス流量等の諸条件を実験とシミュレーションによって明らかにした。

本研究ではさらに、原料ガスの濃度が変化した場合でも目標とする回収ガス濃度が得られるように制御機構を有する回収システムの研究開発を行った。この装置では回収ガス濃度の自動測定装置を組み込み、その出力に応じて回収ガス流速を制御するための制御弁を駆動する。この制御と最適な供給ガス圧などの選択によって、回収ガス中の SF₆ 濃度を 97%以上、回収損失 1%程度の目標値が自動的に達成できる実用的な分離回収システムを構築することができたので、これらの成果について報告する。

研究組織

研究代表者： 山本 修 (京都大学大学院工学研究科)
研究分担者： 宅間 董 (京都大学大学院工学研究科)
研究分担者： 濱田昌司 (京都大学大学院工学研究科)

交付決定額

平成 13 年度	2,500 千円
平成 14 年度	1,000 千円
総 計	3,500 千円

研究発表

(1) 学会誌、国際会議等

山本 修, 橋本邦治, 宅間 董, 園田敏雄, 川村 明, 加藤有一, 木内政行: 「分離膜を用いた SF₆/N₂ 混合ガスからの SF₆ 分離回収」、電気学会論文誌 B, 第 121 巻、第 1 号、pp. 74-80 (2001)

O. Yamamoto, T. Takuma, A. Kawamura, K. Hashimoto, N. Hanato, M. Kinouchi: "SF₆ Recovery from SF₆/N₂ Mixtures using Polymer Membrane", Gaseous Dielectrics IX, pp.555-560, (2001) (Ellicott City)

O. Yamamoto, T. Takuma, M. Kinouchi: "Recovery of SF₆ from N₂/SF₆ Gas Mixtures by Using Polymer Membrane", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.18, N.3, pp. 32-37, May/June (2002)

(2) 口頭発表

山本 修, 宅間 董, 川村 明, 羽田晃一郎, 羽田野伸彦, 木内政行: 「分離膜を用いた SF₆/N₂ 混合ガスの分離回収(2)」、平成 13 年電気学会全国大会、論文集[6]、No.6-259 (2001)

山本 修: 「絶縁ガスのリサイクル」、平成 13 年電気関係学会関西支部大会、S5-3 (2001)

山本 修, 道下 誠, 宅間 董, 木内政行: 「カスケード方式による分離膜を用いた SF₆/N₂ 混合ガスの分離回収」、平成 14 年電気学会 B 部門 (電力・エネルギー部門) 大会、No.434 (2002)

山本 修, 道下 誠, 宅間 董, 木内政行: 「分離膜を用いた SF₆/N₂ 混合ガスの分離回収(3)」、平成 14 年電気学会全国大会、論文集[6]、No.6-140 (2002)

道下 誠, 山本 修, 木内政行: 「分離膜を用いた SF₆/N₂ 混合ガスの分離回収(4)」、平成 15 年電気学会

全国大会、論文集[6]、No.6-190 (2003)

(その他の関連発表)

山本 修, 宅間 董, 川村 明, 木内政行, 橋本邦治, 園田敏雄, 加藤有一: 「分離膜を用いた SF_6/N_2 混合ガスの分離・回収」、平成 11 年電気学会 B 部門 (電力・エネルギー部門) 大会、No.418 (1999)

山本 修, 宅間 董, 川村 明, 木内政行, 橋本邦治, 園田敏雄, 加藤有一: 「分離膜を用いた電気絶縁用混合ガスの分離回収」、平成 11 年電気学会 A 部門 (基礎・材料・共通部門) 大会、No.196 (1999)

山本 修, 宅間 董, 川村 明, 橋本邦治, 園田敏雄, 加藤有一, 木内政行: 「分離膜を用いた SF_6/N_2 混合ガスの分離回収—原料ガス圧・混合比の影響—」、平成 12 年電気学会全国大会、論文集[6]、No.6-233 (2000)

第1章 序論

1.1 背景

電力送変電機器をはじめ各種高電圧機器におけるガス絶縁方式では、不燃かつ人体に無害であり、優れた絶縁能力とアーク消去能力を持つ六フッ化硫黄ガス（SF₆ガス）が幅広く使用され、機器の小型化と信頼性の向上に寄与している。このガス絶縁機器は密閉構造でしかも機器廃棄時のガス回収も管理されているため、SF₆ガスが直接外部に排出する恐れは少ない。しかし、SF₆ガスはオゾン層を破壊しないものの、化学的・熱的に安定で寿命が約3200年と他の温室効果ガスに比べ長いため、地球温暖化係数（GWP:Global Warming Potential）が非常に大きい。CO₂の地球温暖化効果を1とするとSF₆の場合は23900倍⁽¹⁾であり、地球環境の観点から今後大気中濃度が増えた場合の影響を無視できない。この理由から、SF₆は気候変動枠組み条約締約京都会議（COP3）において削減対象に指定され、大気排出量をできるだけ抑制し回収・再利用することが求められている。一方で、再生資源の利用促進から、廃棄物の抑制や部品・材料の再利用の促進へと踏み込んだ法整備がなされ、省資源・省エネルギーに向けた取り組みが加速している⁽²⁾。これらは、世界規模で地球環境保護意識が急速に高まっていることを示している。

SF₆の削減対策として、デンマークではSF₆ガスに高額の税を課す方式が採用されようとしている⁽¹⁾。すなわち、機器からの漏れ量ではなく、SF₆ガス購入時にユーザが国に対して税を払うことで使用量を削減する方策である。国内ではユーザ、メーカーに対して自主管理することが求められ、電気協同研究第54巻3号「電力用SF₆ガス取扱基準」⁽³⁾では純SF₆ガスを用いるガス絶縁機器を対象として2005年を目標にSF₆ガスの再利用を考え、回収ガスの濃度を97%以上（管理値）にするように提案している。また、機器撤去の場合は回収終圧を0.005 MPa.Gとし、回収損失は1%以下の目標としている。一方で、大量のSF₆ガスを使用する長距離GIL(Gas Insulated Transmission Line)では、ガスにかかるコストの削減も重要な課題になりつつある。

SF₆ガスの長所を活かしつつもその使用量を削減する方策として、N₂等の通常ガスに数%から20%程度のSF₆を混ぜたガスを使用する混合ガス絶縁方式があ

る。これは、両ガスを混合したことによる相乗効果を利用して絶縁性能の低下を極力抑える絶縁方式であり、国内外において活発に検討されている⁽⁴⁾。通常ガスの中では N_2 ガスが最も有力と考えられており、フランスでは既に420 kV系統の一部として SF_6/N_2 混合ガス絶縁線路が敷設され、英国でも1, 2年以内の敷設が計画されている。実際に混合ガス絶縁方式を適用する場合、機器の保守・点検に伴うガス回収時には混合ガス中の SF_6 成分を外気に排出することなく、効率よく回収する必要がある。しかし、低濃度の混合ガスからの SF_6 の分離回収は技術的、経済的にこれまで極めて困難であり、混合ガスを用いる上で難点の一つに挙げられていた。

これまでに提案されている主な分離回収法は、分子吸着材（モレキュラー・シーブス）を用いる方法（特に吸着と脱着を交互に行うPressure Swing Adsorption : PSA法）⁽⁵⁾と、ガスの種類によって膜（一種のフィルタ。分離膜と呼ばれる）の透過速度が異なることを利用する方法（膜分離法）⁽⁶⁾である。PSA法に比べて膜分離法は、単位ガス処理量に対する電力消費量が小さい、始動時間が短い、メンテナンスフリーであるなどの利点がある。また、小規模スペースでシステムが構築できること、運転操作が容易であることなどから、小容量では膜分離法が有利である。その他に、ガス処理流量に対して膜面積の大きさを比例させることで容易に設計変更に対応できることも長所の一つである。したがって、この方法による SF_6 ガス分離・回収法の技術確立が混合ガスを用いるガス絶縁母線や送電線(GIL)の実用化において必要不可欠となっている。

1.2 研究経過

本研究室では高分子製の分離膜を用いて、ガス分離回収の特性を研究してきた。ここでは、本研究室における研究成果を説明する。

これまでに分離膜1ユニットを用いたガス分離実験によって、ある程度の分離・回収が行えることを明らかにするとともに、問題点を整理した⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また、分離膜2ユニットを用いた縦続（カスケード）接続による回収の有効性を示した⁽¹¹⁾。さらに分離膜1ユニットでシミュレーション法の開発を行った。以下にその概要を示す。

・透過速度と分離度

本研究で用いるポリミド製の分離膜の透過速度は SF_6 の場合で小さく、 N_2 、 CO_2 などの通常ガスの場合では大きい。また、それぞれ温度によって変化する。 SF_6 は温度が高くなると緩やかに透過速度が小さくなり、一方、 N_2 、 CO_2 および He は大きくなる。これは透過速度を決定する因子である拡散係数と溶解度が温度によって変化するためである。分離のしやすさを表す分離度は SF_6 と He 、 SF_6 と CO_2 、 SF_6 と N_2 の組み合わせの順で小さくなる。これら分離度は温度が高いほど大きくなる。

・分離膜 1 ユニットのガス分離実験

混合ガスの温度を変化させることで分離膜 1 ユニットの排気（透過）側と回収（非透過）側の流量の比率が変化し、回収側流量が同じ場合でも温度が高いほど排気側の流量は大きくなる。これはガス温度を変えることによって気体の拡散性が高くなり、それによって透過速度が大きくなることで起こる現象であると考えられる。分離膜 1 ユニットの回収ガス中の SF_6 濃度は温度が高いほど高い。一方、排気ガス中の SF_6 濃度や回収損失は温度が変化してもほとんど変化しない。

混合比の変化による回収濃度と損失の関係については、原料ガス中の SF_6 の濃度が高いほど回収ガス中の SF_6 濃度も高くなる。一方、排気ガス中の SF_6 濃度も同様に混合比が高いほど高い。これらの結果から、分離膜法によって、ある程度分離・回収が行えることが明らかになった。しかし、回収（非透過）濃度を上げると回収損失が大きくなるという問題がある。

・分離膜 1 ユニットのシミュレーション計算

完全混合型モデルと十字流型モデル⁽⁶⁾の二つの計算モデルを用いて分離膜 1 ユニットのシミュレーション計算を行った。結果は、完全混合モデルを用いた場合、濃度分布を考慮しないので、実験結果の比較や予測には利用できない。また、十字流型モデルを用いた場合、分離膜の温度が高く、流量が小さくて流入ガス圧が高い場合に信頼性が高く、実験結果の予測に用いることができる。

・縦続（カスケード）接続によるガス分離実験

分離膜 1 ユニットと比較して、分離膜を 2 ユニット（今後、分離膜 A、B と呼

ぶ)を用いたカスケード接続にすると分離膜 A の回収 (非透過) 流量を小さくして回収濃度を高め、分離膜 B の回収 (非透過) ガス流量を大きくして排気 (透過) ガス中の SF₆ 濃度を小さくすることができる。これによって、回収損失も低減することができる。

1.3 本研究の課題

以上の研究経過およびその結果をふまえて本研究では分離膜を 2 ユニット用いたカスケード接続による縦続接続循環方式 (クローズドサイクル・システム) の自動制御の開発およびその基礎として、カスケード接続における分離膜の分離特性の把握、低回収損失と高回収ガス濃度で効率の良い分離回収法の確立を目的とし、以下の 3 つの課題について検討を行う。

・縦続接続開放方式 (オープンサイクル) のガス分離特性

前述のように、分離膜 1 ユニットでは回収損失が大きいこと、分離膜 A, B の 2 ユニートをカスケード接続すると回収損失が低減できることが明らかになっている。そこで本研究では、分離膜 B の回収口を開放するオープンサイクルシステムを使用し、原料ガスの混合比、それぞれの分離膜について供給圧力と回収流量をパラメータとし、混合比と排出圧力などの条件も変えることによって流入流量 (ガス処理速度)、回収した SF₆ の濃度、排気した SF₆ の濃度および回収損失などの基本的なガス分離特性を把握する。

・縦続接続循環方式 (クローズドサイクル) のガス分離特性

オープンサイクルの実験結果を基に、カスケード接続を実際に使用する状態、すなわち分離膜 B の非透過ガス (分離が不十分なガス) を原料ガスタンクに帰還させるクローズドサイクルシステムについて、原料ガスの混合比、それぞれの分離膜への供給圧力と回収流量などをパラメータとして、実用的なカスケード接続分離回収システムのガス分離特性を把握する。

・自動制御によるクローズドサイクルのガス分離特性

クローズドサイクルの実験結果を基に、SF₆ 濃度計測装置 (赤外線式分析計) を

用いた回収ガス濃度の自動監視を含む制御機構を付加し、分離膜の回収流量をフィードバック制御する実験システムを構築する。ここでは、原料ガスの混合比をパラメータとし、流入流量 (ガス処理速度)、回収した SF_6 の濃度、排気した SF_6 の濃度、回収損失および回収時間などのガス分離特性を把握する。

第2章 ガス分離膜

2.1 ガス分離膜の原理

膜によるガス分離法では、特殊な膜の一面に原料ガス（複数種類のガスの混合体）を接触させ、もう一方の面をそれよりも低圧力にすることによって膜の外側と内側の圧力差を作る。高圧側ではガス分子が膜表面に溶解または収着する。この分子は膜内を拡散移動し、低圧側の膜表面から脱着する。ガスの透過はこの溶解拡散モデルで説明される。ガスの種類によって溶解のしやすさ、拡散速度が異なるため透過速度に差が生じる。このガス種による透過速度の差を利用して混合ガスを分離するのが膜分離法である。したがって、透過速度が大きいガスと小さいガスの組み合わせの場合に分離がしやすくなる。なお、実際の膜は厚さ方向に均一ではなく、透過速度を大きくするため、ガス分離を行う薄い非多孔質の緻密層と、それを支える多孔構造の支持層から形成されている。

2.2 透過速度と分離度

分離膜の特性として最も重要であるのが混合ガスに含まれる気体ごとの透過速度とその比をとった分離度である。以下にこれらについて述べる。

一般に非多孔質の高分子膜中のガス*i*の透過速度 R_i [$\ell \text{ s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1}$] は溶解拡散説によれば、溶解度係数 s_i と拡散係数 D_i および膜の厚さ δ を用いて次式のように表される^{(6),(13)}。

$$R_i = \frac{s_i \times D_i}{\delta} \quad (2.1)$$

s および D はガスの温度もしくは膜の温度に依存するため、 R も温度によって変化する。

ガス*i*と*j*の2種混合ガスの分離を考えるには、それぞれのガスの透過速度*i*と*j*の透過速度の比（理想分離係数） α を用いる。 α は次式で表される。

$$\alpha = \left(\frac{R_i}{R_j} \right) \quad (R_i > R_j) \quad (2.2)$$

また、 α は次式

$$\alpha = \frac{(s_i \times D_i)}{(s_j \times D_j)} = \left(\frac{s_i}{s_j} \right) \times \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \quad (2.3)$$

で置き換えることができ、溶解選択性の項 $\left(\frac{s_i}{s_j} \right)$ と拡散選択性の項 $\left(\frac{D_i}{D_j} \right)$ の積となる。

拡散係数および溶解度係数の比は、それぞれ移動度（拡散性）選択性および溶解度選択性と呼ばれる。移動度選択性は、高分子鎖の分子運動やセグメントの詰まり具合のように物理的因子によって決まる。一方、溶解度選択性の方は気体分子と高分子セグメントの化学的および物理化学的な相互作用により決まる。

2.3 ガス分離膜の構造

ガス分離膜は多孔質膜と非多孔質膜の2種類に大別され、表 2.1 のように分類される。夫々のガス分離機構は図 2.1 の如くである。

本研究で用いる分離膜の構造を図 2.2 に示す。形状は中空のパイプ（これを中空糸と呼ぶ）であり、その内径は約 $400\mu\text{m}$ である。素材は芳香属ポリイミドで、耐熱性、耐溶剤性、耐圧性、機械的強度に優れた高耐久性であり、高いガス分離性を持つ。膜の構造は非対称膜で膜の表面に緻密分離層を形成し、膜の厚み方向に多孔質支持層を形成している。実験ではこの中空糸を多数束ねて作成した中空糸モジュールを使用する。中空糸形状であるため、膜モジュール当たりの膜面積が大きく、分離対象ガスに応じた膜種と膜モジュールを採用することが出来る特長がある。このような、膜を高い性能で利用するためには、膜の形状、ガスの流動法式、シール法などについての設計が重要になる。

膜面積（膜の内側の表面積）を $A[\text{m}^2]$ とすると、 i 種のガスの透過量 $I_i[\ell/\text{s}]$ は次式で表される。

$$I_i = R_i A P_i \quad (2.4)$$

ただし、 R_i ; i 種のガスに対する透過速度、 P_i ; i 種のガスに関する内圧と外圧の差 $[\text{Pa}]$ である。混合ガスについて透過量を考える場合は、中空糸内の各ガス種の分圧と中空糸外部のそのガスの分圧との差を P_i として (2.4) 式に代入する。なお、

ガスの処理量は膜面積に依存するので、中空糸の本数と長さはガスの処理量に応じて変える。この場合の膜面積には、その合成の面積を(2.4)式の A に代入する。また、この流速は標準気圧(大気圧)、標準温度(20℃)における流量である。実験に用いたガス分離部(宇部興産製 NM-B05 型)は、図 2.3 のように高分子製分離膜(ポリイミドの中空糸を多数束ねたもの)と、それを封入したステンレス製の外容器(これをシェルと呼ぶ、耐圧 1.0 MPa.G)からなっている。シェルの外径は 50 mm、有効長さは 500 mm である。また、膜面積は 2 m^2 (実面積 2.3 m^2) である。

ガス分離の行われる過程は、混合ガス(SF_6/N_2)を中空糸内に導入口から送り込むと N_2 , CO_2 , He 等の透過速度の大きいガスは膜を通り抜けてシェル内に貯まったのち、排気口から大気に放出される。 SF_6 ガスは透過速度が小さいのでほとんど膜を通り抜けずに中空糸の内部に留まり、その他端に設けた回収口から回収される。以上のような過程によってガス分離は行われる。

2.4 他の分離方法との比較

前述のように、分離膜によるガス分離は通過するガスの速度差によって分離を行い、その駆動源は圧力差(濃度差)である。深冷分離法、PSA 法、吸着法に比べて装置がシンプルであり、取り扱いも容易である。駆動部が無く高信頼性であることから、メンテナンスフリーの分離プロセスといえる。また、PSA 法における吸収、再生サイクルの切り替えが不要である。さらに、補助タンクなどの付帯設備が少なく、他のプロセスに比べはるかにコンパクト、軽量でスペースをとらない。また、膜面積の変更は膜モジュール数をの変更で対応できる。

第3章 実験装置および実験方法

3.1 はじめに

この章では低回収損失で高濃度の回収システムを組むために、二つの分離膜モジュールを縦続（カスケード）接続するガス分離実験回路を構成した。実験の項目として縦続接続開放方式（オープンサイクル）および縦続接続循環方式（クローズドサイクル）並びにクローズドサイクルで自動制御した実験について述べる。カスケード回路の原理図を図 3.1 に示す。この原理は、分離膜 A で回収濃度を高くし、分離膜 A の排気ガスを分離膜 B に供給して、再度ガス分離させることにより回収損失を低減させるものである。

図 3.1 において分離膜 A の回収側ガス流量を I_{b1} 、分離膜 B の回収側ガス流量を I_{b2} 、分離膜 B の排気側ガス流量を I_{c2} とすると混合ガスの流入流量（処理速度） I_a は、次式で表される。

$$I_{b1} + I_{b2} + I_{c2} = I_a \quad (3.1)$$

また、ガス流量 I_{b1} 、 I_{c2} 、 I_{b2} および、分離膜 A の回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} 、分離膜 B の回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b2} 、分離膜 B の排気ガス中の SF_6 濃度 γ_{c2} から回収損失 η [%] が次式のように求まる。

$$\eta = I_{c2}\gamma_{c2} / (I_{b1}\gamma_{b1} + I_{c2}\gamma_{c2} + I_{b2}\gamma_{b2}) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.2)$$

このときの回収率 κ は次式で表される。

$$\kappa = 100 - \eta \quad [\%] \quad (3.3)$$

この回収損失が小さいほど、混合ガス回収時の環境への影響が小さいことになる。

3.2 ガス分離システム

カスケード接続によるガス分離システムを図 3.2 に示す。このシステムは原料ガスタンク、バッファタンク 1、2、分離膜 A、B、コンプレッサ C1、C2、バイパス

回路、温度調整器 T1, T2、圧力センサ、圧力調整器、流量調整器 1, 2、流量計、ガスクロマトグラフから構成される。

3.2.1 実験方法

混合ガスの分離実験では原料ガスタンク内に SF₆ と N₂ の混合ガスを 0.2~0.6 MPa.G まで封入し、これを初期ガス圧とする。原料ガス中の SF₆ 濃度 γ_a は 5, 10, または 20 vol.% である。原料ガスの濃度分布を熱拡散によって一様にするため、混合から分離回収実験までに 24 時間以上の間隔をおいた。回収実験の手順は次の通りである。まず、原料ガスをコンプレッサ C1 に送り込んで 0.8 MPa.G まで昇圧し、バッファタンク 1 (容量 50 l、耐圧 25 Pa.G) に貯蔵する。圧力調整器を用いて分離膜 A への供給圧力 P_{a1} を 0.4~0.7 MPa.G とし、分離膜 A のガス流入口から中空糸の内部へ送り込む。回収口側のニードル弁は少しずつ開いて回収 (非透過) ガス流量 I_{b1} を 0.4~1.6 l/min の範囲で調整する。

SF₆ ガスは透過速度が小さいのでほとんど膜を通り抜けずに中空糸の内部に留まり回収される。一方、透過速度の大きい N₂ ガスは膜を通り抜けて中空糸を覆うシェル内に貯る。この排気 (透過) ガスをシェルに設けた排気口からコンプレッサ C2 に送り込む。後述するように、コンプレッサ C2 には吐出側から吸気側にバイパス回路が設けてあり、その回路のニードル弁を調整して、分離膜 A とコンプレッサ C2 間の圧力 P_{c1} を -0.03~+0.03 MPa.G の範囲に設定することができる。

次に、分離膜 B には次のいずれかの方法で分離膜 A からの排気ガスを供給する。(I) コンプレッサ C2 によってバッファタンク 2 (容量 2 l) を 0.1~0.6 MPa.G まで充填したのち、圧力調整器によって、供給圧力 P_{a2} を 0.1~0.3 MPa.G に調整する。(II) バッファタンク 2 を使用せず、コンプレッサ C2 の吐出圧力 (実験から約 0.1~0.4 MPa.G で変動する) で供給する。この場合、圧力調整器は、0.5 MPa.G 以上に設定しておく。分離膜 B では分離膜 A と同じプロセスでガス分離し、排気口から大気中に放出される。また、分離膜 A, B は、それぞれの温度 T_1, T_2 を 100 °C にして、SF₆ と N₂ 混合ガスの透過速度の比 (分離度) を大きくしている。それぞれの流速における回収側および排気側のガス成分比をガスクロマトグラフで分析する。

以下にこの装置の主な構成要素の詳細について説明する。

1. 分離膜

この実験で使用した分離膜 A と分離膜 B は、両方とも同一タイプのものであるが、分離特性に違いがある。これについては、??章でさらに詳述する。

2. コンプレッサ C1, C2

コンプレッサ C1 (DILO 社製 TM2.5E 型) は、圧力容器と分離膜 A の間に取り付けられており、分離膜 A への供給ガス圧を上げるために用いる。このコンプレッサの処理流量は最大で 86 ℓ/min 、最高供給圧力は 1.0 MPa.G である。これは、真空ポンプを備えており、ともにオイルレスである。

コンプレッサ C2 (アネスト岩田製 OFP-02B 型) は分離膜 A と分離膜 B の間に取り付けられており、分離膜 A の排気ガスを取り込み、昇圧して分離膜 B に供給するために用いる。このコンプレッサの最高供給圧力は 0.69 MPa.G であり、処理流量は最大で 22 ℓ/min である。これもオイルレスである。

3. バイパス回路

コンプレッサ C2 は、分離膜 A の排気ガス流量が小さい場合、吸気量を排気量が上回ってしまい、コンプレッサとして働かない可能性がある。そのような状態にならないようにコンプレッサ C2 の排気側から吸気側にバイパス回路を設け、その経路に設けたニードル弁を用いて吸気量を調整する。また、吸気量を調整することにより、分離膜 A とコンプレッサ C2 間の圧力 P_{a3} を 0.03 MPa.G ~ 0.03 MPa.G の範囲で設定できる。

4. 原料ガスタンク

実験で使用した原料ガスタンクは容積が 205 ℓ 、耐圧が 0.6 MPa.G である。

5. バッファタンク 1, 2

容量が 50 ℓ と 2 ℓ のボンベであり、コンプレッサー C1, C2 によって昇圧したガスを充填するタンクである。

6. 温度調整器 T1, T2

温度調整器 T1, T2 (シマデン製 DSB-20M 型および DSM-SR17 型) はそれぞれ温度調整部とテープヒータおよび温度検出素子で構成されている。このヒータは、分離膜 A, B のシェルに巻き付け、分離膜の温度を一定にするために用いる。温度検出素子には熱電対を用いた。あらかじめ希望する温度を温度調整部に入力すると、熱電対で検出した温度に対して温度調整部がフィードバック制御を行い、ヒータに印加する電圧が調整される。本研究の温度調整範囲は、40 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ とした。

7. 圧力計 1, 2

圧力計 1 はセンサ部と表示部で構成され、それを専用のケーブルで接続している。これは、原料ガスタンクの圧力を測定するために用いる。センサ部（ユタカ製 YS-20AP1 形）は圧力を受けると抵抗が大きく変化する半導体のピエゾ抵抗効果を利用したものである。表示部（ユタカ製 YS700 形）はデジタル表示で圧力を直接表示できるようになっている。このセンサは、 $-1.00 \sim +2.00$ MPa.G の範囲で測定が可能である。

圧力計 2（日新計器製 B-7505）は、分離膜 A とコンプレッサ C2 間の圧力を測定するために用いる。測定範囲は、 $-0.1 \sim 0.1$ MPa.G である。

8. 圧力調整器 1, 2, 3, 4

圧力調整器（ユタカ製 GF1-0010-WS2-Z 形）は一次圧力を示すメータと二次圧力を示すメータがあり、それぞれの最大表示圧は 1.6 MPa.G, 1.0 MPa.G である。圧力の調整は圧力調整ハンドルにて行う。

9. ニードル弁 1, 2

1 次側（高圧側）の使用圧力はニードル弁 1 の場合は $0.4 \sim 0.7$ MPa.G であり、ニードル弁 2 の場合は $0.1 \sim 0.4$ MPa.G である。

10. 流量計

ガス分離実験には高精度精密膜流量計を用いた。膜流量計は測定部（エステック製 SF-1 形）と体積管（エステック製 VP-3, VP-4 形）で構成されている。膜流量計は石鹼膜を用いるもので、流量測定用の体積管を適当に選ぶことにより $20 \sim 1000$ ml/min (VP-3) から $0.2 \sim 10$ l/min (VP-4) の範囲で測定することができる。さらに、VP-4 と分流器（エステック製 D-5 型 分流比 1:5）を用いると最大 50 l/min までの測定が可能になる。膜流量計は水溶性のガスの流量測定には誤差を生じるが、その程度が小さい場合にはガス種や混合比によらずに流量測定が行える点が長所である。

11. ガスクロマトグラフ

ガスの成分分析にはガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC-14B 形）を用いた。ガスクロマトグラフの検出方法には熱伝導検出器 (TCD)、炎光光度検出器 (FPD)、水素炎イオン化検出器 (FID)、電子捕獲検出器 (ECD) 等がある。本研究では TCD による検出を行った。

TCD の原理を次に示す。電流を流して加熱した金属製フィラメント（カラム）をヘリウムガス等の熱伝導度の大きいキャリアガス中に設けておくと、試料成分の熱伝導度はキャリアガスより小さいので成分がここを通過したと

きフィラメント温度は上昇する。この温度上昇によるフィラメント抵抗の変化を測定することにより、クロマトグラフが得られる。キャリアガスとして分析する気体によって N_2 が使用されることもあるが、本研究ではヘリウムを用いた。検出用のカラムにはポラパックを用いた。クロマトの分析はクロマトグラフ波形分析器（同社製 C-R7A 形）にて行った。分析の方法はクロマトグラフであらかじめ標準試料 (SF_6 等純ガス) のクロマトグラフをそれぞれ求めておき、これを基準として次に分離した試料ガスのクロマトグラフを得る。そしてそれぞれの純ガスとの比率で試料ガスの成分比を知ることができる。

3.3 オープンサイクルとクローズドサイクル

3.3.1 実験装置

オープンサイクルとクローズドサイクルの実験装置を図 3.2 に示す。クローズドサイクルでは、原料ガスタンクの初期圧力 P_{a0} を 0.2 MPa.G、バッファタンク 1 を 0.8 MPa.G まで充填し、三方弁 4 を切り替えて、分離膜 B の非透過ガスが原料ガスタンクに帰還するようにする。これにより、循環サイクルが構成される。この場合長時間の連続運転となるので、充填量の大きいバッファタンク 3 を使用した。このバッファタンク 3 の容量は 15 ℓ のボンベである。オープンサイクルの場合は分離膜 B の非透過ガスを開放する。このときには、バッファタンク 2 (容量 2 ℓ) を使用した。

3.3.2 実験方法

クローズドサイクルでは、原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} を 10 または 5 vol.% とした。オープンサイクルの場合、 γ_{a0} が 20 vol.% の原料ガスも用いた。クローズドサイクルで γ_{a0} を 20 vol.% にすると、コンプレッサ C2 の吐出圧力で供給する方法では分離膜 B の供給圧が原料ガスタンクの初期圧力 P_{a0} まで上昇しない。したがって、原料ガスタンクにガスを帰還させることが出来ないので、実験を行わなかった。

クローズドサイクルでは原料ガスタンクの初期圧力 P_{a0} を 0.2 MPa.G、バッファタンク 1 の圧力を 0.8 MPa.G とした状態から実験を開始した。これらの初期設定

は、全体のガス体積を把握するために必要である。また、体積を一定にすることにより分離回収に必要な時間を把握することが出来る。

オープンサイクルでは分離膜 B の非透過ガスをガス分析のためサンプル採取するが、クローズドサイクルではこのサンプリングを行わず、すべての原料ガスタンクに帰還させる。また、クローズドサイクルでは原料ガスタンクのガス圧が約 0.05 MPa に下がるまで分離回収を行った。この間、分離開始時を時刻 0 として 10 分毎にガス流量 I_{b1} , I_{c2} , ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} , γ_{c2} , 原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 γ_a および原料タンク圧力 P_a を測定した。

3.4 自動制御によるガス分離実験

3.4.1 実験装置

自動制御によるガス分離実験システムを図 3.3 に示す。この実験システムは基本的にクローズドサイクルの分離実験と同じであるが、その他に赤外線式ガス分析計、流量コントローラ、流量制御器、オシロスコープが付加してある。

3.4.2 実験方法

原料ガス中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} は 10 または 5 vol.% である。前述と同様に、原料ガスの濃度分布を一様にするため、混合してから 24 時間以上の間隔をおいた。供給圧力 P_{a1} は 0.7 MPa.G にし、ニードル弁 1 を調整して、分離膜 A の回収ガス（非透過）流量 I_{b1} のうち 0.5 l/min だけバイパスして赤外線式分析計に流す。0.5 l/min 以上の流量はピエゾバルブによって制御される。

ピエゾバルブは、分析計の信号を基に回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} が目標値になるようにバルブを開閉して I_{b1} を調整する。 P_{c1} は -0.03 または 0.0 [MPa.G] に設定した。また、分離膜 B の供給圧力 P_{a2} はコンプレッサ C2 の吐出圧力をそのまま分離膜 B に供給した。分離膜 B の回収（非透過）側ガス流量 I_{b2} を 1.1 l/min にし、圧力容器に戻して分離を繰り返し、タンクのガス圧が約 0.05 MPa に下がるまで回収を行った。クローズドサイクルの実験と同様に、分離開始時を時刻 0 として 10 分毎に I_{b1} , γ_{b1} , I_{c2} , γ_{c2} , 原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 γ_a および原料ガスタンク圧力 P_a を測定した。また、分離回収中の分析計出力電圧とバルブ制御電圧はオシロスコープにより測定した。その他の分離膜温度、ガス濃度分析方法

は 3.2.1 節と同様である。

以下に個々の装置について説明する。

1. 赤外線式ガス分析計

ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} の成分分析には赤外線式ガス分析計（島津製作所 URA-107 型）を使用する。分析計は、波長 2.5~12 μm の赤外線スペクトル領域における、分子固有の赤外線吸収効果を利用するものであり、試料ガス中の SF₆ の濃度を連続的（ただし、1 回の測定に 10 秒を要する）に測定することができる。測定範囲は、SF₆ に対して 0~100 % であり、その濃度に対して 0~16 mA の出力信号を出す。この出力信号を 312.5 Ω の抵抗によって 0~5 V の電圧に変換し、流量コントローラの制御信号として用いる。

2. 流量コントローラ

流量コントローラは、STEC 製の PCU-2100 である。赤外線式ガス分析計の出力信号を入力し、回収する SF₆ ガスの濃度の目標値（100 vol.% が 5 V）と比較し、PID 制御を用いて流量制御器に対して 0~5 V の制御信号を出力する。

3. 流量制御器（ピエゾバルブ）

流量制御器にはエステック製の PV-1202 を使用する。バルブの原理は、ピエゾ効果を利用したもので、積層した圧電素子に直流電圧を加えて結晶を歪ませ、この伸縮をバルブ開度の制御に応用している。赤外線式ガス分析計の信号を流量コントローラに入力し、そのコントローラからの出力信号（0~5 V）により任意のバルブ開度に制御しガス流量を変化させる。ただし、PV-1202 では 0~約 3.5 V ではバルブが全閉状態になるように初期設定されている。このままでは、目的とする回収ガス濃度の制御に不都合が生じるので、3.5 V より 0.25 V 低い 3.25 V をバイアス電圧として与える付加回路を加えた。0.25 V はバルブ開閉時の裕度として若干低めに設定した。このとき、流量コントローラの出力を 3.25~5 V にて 0~100 % の開度が得られる。

4. オシロスコープ

赤外線式分析計と流量コントローラの出力信号電圧の測定には、Lecroy 社のデジタルオシロスコープ Model 9361（入力 2 系統）を用いた。オシロの周波数帯域（-3 dB）が 300 MHz、垂直軸感度が 10 mV~5 V/div、垂直方向分解能が 8 bit である。時間分解能は、時間軸レンジが 1 ns~1000 s/div、最大サンプリングレートが 100 MS/s(1 μ /div 時) である。

第4章 オープンサイクルの分離特性

4.1 はじめに

分離膜1段のみを用いたこれまでの研究では、混合比が高くなると回収ガス濃度が高くなる一方、回収損失が大きくなることが分かっている。ここではカスケード接続における原料ガスのSF₆の混合比を5~20 vol.%にかえて分離回収特性に与える影響を調べた。

4.2 原料ガス混合比の影響

実験では3種のSF₆/N₂混合ガス(SF₆濃度20, 10および5 vol.%)を用意し、分離膜Aの供給圧力 P_{a1} は0.7 MPa.G、分離膜AとコンプレッサーのC2間の圧力 P_{c1} を-0.03 MPa.G、分離膜Bの回収流量 I_{b2} を1.1 l/minにそれぞれを固定した。分離膜Bの供給圧力 P_{a2} の影響を調べるため、 P_{a2} は0.2 MPa.Gに固定するか、またはコンプレッサC2による吐出圧力 $P_2=P_{a2}$ (0.1~0.4 MPa.Gで変動する)とした。分離膜A, Bそれぞれのシェル温度 T_1, T_2 は共に100℃とした。

上記の条件で分離膜Aの回収ガス流量 I_{b1} を0.4~1.6 l/minで変化させ、 P_{a2} は0.2 MPa.Gに固定にした場合の結果を図4.1~図4.5に示す。また、コンプレッサC2の吐出圧力を $P_2=P_{a2}$ (0.1~0.4 MPa.Gの範囲で変動する)とした場合の結果を図4.6~図4.10に示す。これらの結果において原料ガスの流入流量 I_a の変化を調べた結果が図4.1と図4.6、回収ガスのSF₆濃度 γ_{b1} の変化を調べた結果が図4.2と図4.7、分離膜Bの回収ガス中のSF₆濃度 γ_{b2} の変化を調べた結果が図4.3と図4.8、分離膜Bの排気ガス中のSF₆濃度 γ_{c2} の変化を調べた結果が図4.4と図4.9、回収損失 η の変化を調べた結果が図4.5と図4.10である。

図4.1から、 $P_{a2}=0.2$ MPa.Gの場合、 I_a は原料ガスの混合比 γ_a によらずほぼ同じである。また、 γ_a が10 vol.%の場合、 I_{b1} を0.8~1.6 l/minに変化させても I_a は11.3~12.7 l/min程度の変化であり、大きく変化はしない。一方図4.6から、 $P_{a2}=P_{c2}$ にすると混合比による影響が著しく現れ、 I_{b1} を0.8 l/minとした場合、 γ_a が20 vol.%で I_a は9.1 l/minであり、 γ_a が5 vol.%で I_a は19.7 l/minとなり、

混合比が少ないほど I_a が大きい。

図 4.2 と図 4.7 から、 γ_{b1} は P_{a2} に無関係でその最大はいづれの混合比についても約 99 % である。 I_{b1} を 0.8 l/min とした場合、 γ_a が 5 vol.% で γ_{b1} は 92.9 vol.% となり、 γ_a が 20 vol.% で γ_{b1} は 99.5 vol.% となる。このように I_{b1} を固定してみると、 γ_a が大きいほど γ_{b1} は高くなる。 I_{b1} が増えるといずれの原料ガス濃度 γ_a でも γ_{b1} は低下するが、その度合いは γ_a が大きいほど緩やかである。

図 4.3 と図 4.8 から、 γ_a が高いほど γ_{b2} も高くなっている。これは、分離膜 B に供給するガスは分離膜 A の排気（透過）ガスであり、その SF_6 濃度は γ_{b1} が大きいほど高くなるためと考えられる。同様に、図 4.4 と図 4.9 から、 γ_a が高いほど γ_{c2} も高くなっている。 γ_{c2} が高くなるのは、上述のように、 γ_a とともに分離膜 B への供給ガス中の SF_6 濃度が高くなるためである。

図 4.5 から、 $P_{a2}=0.2$ MPa.G としたとき、いずれの混合比においても回収損失 η は、 I_{b1} とともに低下する。また、 I_{b1} を 0.8 l/min とした場合、 γ_a が 5 vol.% で η は 0.66 % であり、 γ_a が 20 vol.% で η は 1.96 % となり、 γ_a が大きいほど η は高くなるのがわかる。 η は I_{b1} の調整により 1 % 程度、ないしそれ以下となるのがわかる。図 4.1 より I_a は γ_a に依存しないので、回収損失が γ_a とともに大きくなる理由は、 γ_{c2} の増大の影響が大きいと考えられる。一方、図 4.10 より、 I_{b1} が 0.8 l/min において、 γ_a が 20 vol.% で η は 0.90 % であり、 γ_a が 5 vol.% で η は 1.99 % となり、 γ_a が大きいほど η は小さくなっていて、図 4.9 と逆になる。図 4.3 と図 4.9 より γ_{c2} の γ_a による大小関係は同じであるので、この場合は P_{a2} の与え方による I_a の違いの影響が大きいと考えられる。

4.3 分離膜 A の供給圧力の影響

これまでの研究で、分離膜単体で供給圧力を高くすると、回収（非透過）ガス中の SF_6 濃度が高くなるのが分かっている。ここではカスケード接続（オープンサイクル）にした場合について、分離膜 A による供給圧力 P_{a1} の変化がガス分離特性に与える影響を調べた。

実験に用いる原料ガスの SF_6 濃度 γ_a を 10 vol.% とし、 P_{a1} を 0.4, 0.6, 0.7 [MPa.G] に変化させた。分離膜 B の供給圧力 P_{a2} は 0.1 MPa.G に固定し、分離膜 A とコンプレッサーの C2 間の圧力 P_{c1} は 0.0 MPa.G として、 T_1 , T_2 および I_{b2} は 4.2 節と同じとした。

上記の条件で分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} を 0.4~1.6 l/min で変化させ、原料ガスの流入流量 I_a の変化を調べた結果が図 4.11、回収ガスの SF₆ 濃度 γ_{b1} の変化を調べた結果が図 4.12、分離膜 B の回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b2} の変化を調べた結果が図 4.13、分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の変化を調べた結果が図 4.14、回収損失 η の変化を調べた結果が図 4.15 である。

図 4.11 から、 I_a は分離膜 A の供給圧力 P_{a1} によらずほぼ同じである。図 4.12 から、 P_{a1} が 0.7 MPa.G の場合、分離膜 A の回収流量 I_{b1} が 0.8~1.6 l/min に増加すると γ_{b1} は 97.8~86.8 vol.% に低下する。しかし、 I_{b1} を 0.8 l/min とした場合、 P_{a1} が 0.4~0.7 MPa.G に高くなると γ_{b1} は 89.4~97.8 vol.% に増加する。これは、 P_{a1} と P_{c1} との差（分離膜 A の内外における圧力差）が増加すると、回収ガス濃度が高くなることを示している。また、 P_{a1} が 0.4, 0.6, 0.7 [MPa.G] の条件で I_{b1} を 0.4, 0.8, 1.0 [l/min] にすると、 γ_{b1} は 95 vol.% 以上となる。以上のことから分離膜 A の供給圧力 P_{a1} を 0.7 MPa.G まで上げることにより I_{b1} を 1.0 l/min 程度にしても高回収濃度を得ることができる。

図 4.13 と図 4.14 から、 P_{a1} を高くすると SF₆ 濃度 γ_{b2} , γ_{c2} が高くなる。これは 4.2 節と同様に、分離膜 A の排気（透過）ガス中の SF₆ 濃度が高くなったためと考えることができる。なお、排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} は 0.1 vol.% 以下であり、 γ_{b1} ほど大きくはなく、わずかである。

図 4.15 から、 I_{b1} を小さく P_{a1} を高くすると η は増大するが、その値は、 P_{a1} , I_{b1} によらず 0.8 % 以下と小さい。

4.4 分離膜 A の排出圧力の影響

分離膜 A の排出圧力（分離膜 A とコンプレッサ C2 間の圧力 P_{c1} ）の影響を調べた。ここでは供給圧力 P_{a1} は 0.7 MPa.G、 P_{a2} はコンプレッサ C2 による吐出圧力と同じ $P_2=P_{a2}$ (0.1~0.4 MPa.G で変動する) にする。 P_{c1} はコンプレッサ C2 の吸気量を調節することにより、-0.03 または 0.0 [MPa.G] とし、 γ_a , T_1 , T_2 および I_{b2} は 4.3 節と同じ条件である。

このような条件で分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} を 0.8~1.6 l/min で変化させ、原料ガスの流入流量 I_a の変化を調べた結果が図 4.16、回収ガスの SF₆ 濃度 γ_{b1} の変化を調べた結果が図 4.17、分離膜 B の回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b2} の変化を調べた結果が図 4.18、分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の変化を調べた結果が図

4.19、回収損失 η の変化を調べた結果が図 4.20 である。

図 4.16 から、 I_{b1} を 0.8 l/min とした場合、 P_{c1} が -0.03 MPa.G ならば I_a は 11.4 l/min となり、 P_{c1} が 0.0 MPa.G ならば I_a は 10.6 l/min となる。つまり、 P_{c1} を低くすることにより I_a が若干多くなる。図 4.17 から、 P_{c1} が低い方が回収ガスの SF_6 濃度 γ_{b1} が高くなることが分かる。これは、4.3 節と同様に分離膜 A の内外の圧力差が大きいほど回収濃度が高くなることから理解できる。また、 $P_{c1} = -0.03 \text{ MPa.G}$ の条件で I_{b1} を 0.8 l/min にすると γ_{b1} は 99 vol.\% 以上となる。

以上のことから分離膜 A の排出圧力を下げることににより I_{b1} が 0.8 l/min 程度であっても高回収濃度を得ることができる。図 4.18 から γ_{b2} は P_{c1} の影響をほとんど受けず、ほぼ同じ値になっている。しかし、図 4.19 から、 P_{c1} が低いと γ_{c2} が若干高くなる。これは 4.3 節と同様に、分離膜 A の排気（透過）ガス中の SF_6 濃度が高くなったためと考えることができる。図 4.20 から、 P_{c1} を低くすると η は増大するが、 I_{b1} を増加させても η への影響は少なく、その値は 1.1% 以下と小さい。

4.5 分離膜 B の供給圧力の影響

ここでは、分離膜 B の供給圧力の変化による分離回収特性への影響を調べた。

分離膜 B の供給圧力 P_{a2} として次の 2 つの場合を検討した。すなわち、(I) コンプレッサ C2 でバッファタンク 2 に充填してから供給圧力 P_{a2} を 0.1 , 0.2 または 0.3 [MPa.G] とした場合と、(II) コンプレッサ C2 の吐出圧力を P_{a2} とした場合である。分離膜 A とコンプレッサ C2 間の圧力 P_{c1} は 0.0 MPa.G として、 γ_a , P_{a1} , T_1 , T_2 および I_{b2} は 4.4 節と同じである。

上記の条件で分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} を $0.8 \sim 1.6 \text{ l/min}$ で変化させ、分離膜 A への供給流量 I_a の変化を調べた結果が図 4.21、回収ガスの SF_6 濃度 γ_{b1} の変化を調べた結果が図 4.22、分離膜 B の回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b2} の変化を調べた結果が図 4.23、分離膜 B の排気ガス中の SF_6 濃度 γ_{c2} の変化を調べた結果が図 4.24、回収損失 η の変化を調べた結果が図 4.25 である。

図 4.21 から I_{b1} を 0.8 l/min とした場合、 P_{a2} が 0.1 MPa.G ならば I_a は 7.9 l/min 、 P_{a2} が 0.2 MPa.G ならば I_a は 10.5 l/min 、 P_{a2} が 0.3 MPa.G ならば I_a は 16.0 l/min であり、 P_{a2} にほぼ比例して I_a が増える。なお、 $P_{a2} = P_2$ では、 I_a は 10.6 l/min であり、 P_{a2} が 0.2 MPa.G の場合とほぼ同じである。一方、 I_{b1} を

1.6 l/minとした場合、 P_{a2} が0.2 MPa.Gならば I_a は12.5 l/minである。しかし、 $P_{a2}=P_2$ では、 I_a は14.5 l/minであり、 P_{a2} が0.2 MPa.Gの場合より I_a が多くなる。また、 $P_{a2}=P_2$ にすると、 I_{b1} の増加に対して I_a の増加が大きい。

図 4.22 から、これまでの結果と同様に I_{b1} が増加すると γ_{b1} は低下するが、 P_{a2} が変化しても γ_{b1} はほとんど変化しないことが分かる。これは、 P_{a1} と P_{c1} がそれぞれ固定されているので中空糸内と外との分圧差が変化していないためである。図 4.23 と図 4.24 から、 P_{a2} を高くするとSF₆濃度 γ_{b2} 、 γ_{c2} が高くなり、したがって図 4.25 のように回収損失 η は高くなる。なお、 $P_{a2}=P_2$ の場合は、 I_{b1} の増加に対して γ_{b2} 、 γ_2 、 η の変化は緩やかである。

4.6 まとめ

カスケード接続の場合の基本的な分離回収特性を種々の影響因子について調べた。その結果を要約すると以下のようなになる。

1. 原料ガス混合比の影響

分離膜 B への供給圧力 P_{a2} を固定した場合 ($P_{a2}=0.2$ MPa.G)、処理流量 I_a は原料ガスタンク濃度 γ_a に影響されずほぼ一定であるが、回収損失 η は γ_a が高いほど大きくなる。しかし、 η は1%程度ないしそれ以下である。一方 P_{a2} を変動 ($P_{a2}=P_2$) させた場合、 γ_a による影響が著しく現れ、混合比が少ないほど I_a が多い。回収ガス中の濃度 γ_{b1} の最高値は P_{a2} に無関係に、 γ_a に依存せず約99 vol.%であり、 I_{b1} が増えると低下する。低下の度合いは γ_a が大きいほど緩やかである。 η も I_{b1} が増えると低下する。単独の分離膜の場合と同様に、カスケード接続でも γ_a が高いほど γ_{b1} 、 η ともに高くなる。

2. 分離膜 A の供給圧力の影響

I_a は P_{a1} に影響されずほぼ同じである。分離膜 A の回収流量 I_{b1} が増加すると γ_{b1} 、 η は低下するが、 P_{a1} の増加とともに γ_{b1} 、 η は高くなる。 γ_{b1} は、 P_{a1} と P_{c1} との差が増加すると、回収ガス濃度が高くなるため、高回収濃度を得ることができる。なお、 I_{b1} を小さく P_{a1} を高くすると η は増大するが、その値は、0.8%以下と小さい。

3. 分離膜 A の排出圧力の影響

P_{c1} を低くすることにより I_a が若干多くなり、また回収ガスの SF_6 濃度が高くなる。 γ_{b2} は P_{c1} の影響を受けない。一方、 P_{c1} を低くすると η は増大するが、 I_{b1} を増加させても η への影響は少なく、その値は 1.1 % 以下と小さい。

4. 分離膜 B の供給圧力の影響

$P_{a2}=P_2$ にすることにより、 I_{b1} の変化に対する I_a の増加が大きい。また、 P_{a2} を高くすることにより I_a が増大する。分離膜 A の回収流量 I_{b1} が大きくなると γ_{b1} は低下するが、 P_{a2} が変化しても γ_{b1} に影響しない。 P_{a2} を低くし、 I_{b1} を減少させると η は低下する。一方、 $P_{a2}=P_2$ で I_{b1} を増加すると η は低下するが、その度合いは緩やかである。

第5章 クローズドサイクルの分離特性

5.1 はじめに

4章ではカスケード接続における基本的な分離回収特性を明らかにした。この章では、クローズドサイクルを用いて、実際に混合ガス絶縁機器からSF₆を分離回収することを想定した実験を行った。クローズドサイクルでは、大気中に放出されるSF₆をできるだけ低減するため、分離膜Bの非透過ガスを原料タンクに戻して分離を繰り返す。この実験では、実用的なカスケード接続分離回収システムの流入流量(ガス処理速度)、回収ガス中のSF₆濃度、排気ガス中のSF₆濃度、回収損失および回収時間などのガス分離特性を把握することが目的である。

5.2 クローズドサイクルにおける回収濃度と回収損失の評価方法

クローズドサイクルでは、後述するように、原料ガスタンク中のSF₆濃度が時間とともに変化するので、オープンサイクルで用いた回収損失の式(3.2)は使えない。また、回収濃度も時間とともに変化しているため、タンクに回収されたときの濃度を計算する必要がある。クローズドサイクルにおける総合回収濃度 γ_{b1} [vol.%]と総合回収損失 η [%]を本研究では以下のようにして求めた。

測定回数を $n+1$ 回とし、ガス回収を時刻 $t=t_0$ に開始し、各部のガス流速、ガス濃度、ガス圧をそれぞれの時刻 $t_0, t_1, \dots, t_m, \dots, t_n$ に観測したとする。原料ガスタンク中の初期SF₆濃度を γ_{a0} 、時刻 t_m における濃度を γ_{am} 、原料ガスタンクの容量を V 、原料ガスタンクの初期圧力を P_{a0} 、時刻 t_m における圧力を P_{am} とする。また、分離膜Aの回収ガス(非透過ガス)の流量 I_{b1} を一定とし、分離膜Aの回収ガス中の初期SF₆濃度を γ_{b10} 、時刻 t_m における濃度を γ_{b1m} とする。また、分離膜Bの排気ガス(透過ガス)の初期流量を I_{c20} 、時刻 t_m における流量を I_{c2m} 、分離膜Bの排気ガス中の初期SF₆濃度を γ_{c20} 、時刻 t_m における濃度を γ_{c2m} とする。

SF₆ ガスの総合回収濃度 γ_{b1}' は、分離回収装置の運転期間に回収される総ガス量とその中に含まれる SF₆ の量との割合で表す。回収するガス流量 I_{b1} は一定に設定するが、その濃度 γ_{b1} は後述のように、時間に対して緩やかに変化する。そこで、ある測定から次の測定までの各測定量の変化を直線で近似出来るとすると次式が成立する。

$$\begin{aligned}\gamma_{b1}' &= \frac{\frac{1}{2}I_{b1} \left\{ (\gamma_{b10} + \gamma_{b11})(t_1 - t_0) + (\gamma_{b11} + \gamma_{b12})(t_2 - t_1) + \cdots + (\gamma_{b1(n-1)} + \gamma_{b1n})(t_n - t_{n-1}) \right\}}{I_{b1}(t_n - t_0)} \\ &= \frac{(\gamma_{b10} + \gamma_{b11})(t_1 - t_0) + (\gamma_{b11} + \gamma_{b12})(t_2 - t_1) + \cdots + (\gamma_{b1(n-1)} + \gamma_{b1n})(t_n - t_{n-1})}{2(t_n - t_0)} [\%]\end{aligned}\quad (5.1)$$

SF₆ ガスの総合回収損失 η' は、分離回収装置の運転期間に原料タンクから処理された SF₆ の総量（初期量-残量）と、分離膜 B より大気に排出された SF₆ の量との割合で表す。測定した各部のガス流量、濃度、圧力等は、後述のように、いずれも時間に対して緩やかに変化する。そこで、ある測定から次の測定までの各測定量の変化を直線で近似出来るとすると次式が成立する。

$$\begin{aligned}\eta' &= \left(\frac{\frac{1}{2}(\gamma_{c20}I_{c20} + \gamma_{c21}I_{c21})(t_1 - t_0)}{V(P_{a0}\gamma_{a0} - P_{a1}\gamma_{a1})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\frac{1}{2}(\gamma_{c21}I_{c21} + \gamma_{c22}I_{c22})(t_2 - t_1)}{+V(P_{a1}\gamma_{a1} - P_{a2}\gamma_{a2})} + \cdots \right. \\ &\quad \left. + \frac{\frac{1}{2}(\gamma_{c2(n-1)}I_{c2(n-1)} + \gamma_{c2n}I_{c2n})(t_n - t_{n-1})}{+V(P_{a(n-1)}\gamma_{a(n-1)} - P_{an}\gamma_{an})} \right) \times 100 [\%]\end{aligned}\quad (5.2)$$

また、このときの総合回収率 κ' は次式で表される。

$$\kappa' = 100 - \eta' [\%]\quad (5.3)$$

この回収損失 η' が小さいほど、混合ガス回収時の環境への影響が小さいことになる。

5.3 原料ガス混合比の影響

4.2節で、混合比が高くなると、回収濃度が高くなることが分かっている。ここでは原料ガスタンク中の初期SF₆濃度 γ_{a0} を5または10 [vol.%]とし、 γ_{a0} が分離回収特性に与える影響を調べた。

実験では分離膜Aへの供給圧力 P_{a1} を0.7 MPa.G、分離膜AとコンプレッサーC2間の圧力 P_{c1} を-0.03 MPa.G、分離膜Bの非透過ガス流量 I_{b2} を1.1 l/minにそれぞれ固定した。また、分離膜Bへの供給圧力 P_{a2} はコンプレッサーC2による排出圧力 $P_2=P_{a2}$ (0.1~0.4 MPa.Gで変動する)とした。また、分離膜Aによる回収ガス中のSF₆濃度 γ_{b1} を95 vol.%以上とするために、4.2節の結果から、 γ_{a0} が5 vol.%の場合は I_{b1} を0.7 l/minとし、 γ_{a0} が10 vol.%の場合は I_{b1} を1.1 l/minとした。なお、 γ_a は原料ガスタンク内が0.1 MPa以下になった場合は分析ガスを採取できないため測定していない。

上記の条件で分離膜Bの非透過ガスを圧力容器に戻して分離を繰り返した。原料ガスタンク圧力 P_a と排気ガス流量 I_{c2} の時間変化を調べた結果が図5.1、分離膜Aの回収ガス中のSF₆濃度 γ_{b1} と原料タンク中のSF₆濃度 γ_a の時間変化を調べた結果が図5.2、分離膜Bの排気ガス中のSF₆濃度 γ_{c2} の時間変化を調べた結果が図5.3である。

図5.1から、原料ガスタンクの圧力 P_a が約0.05MPaに下がるまでに必要とした時間は、 γ_{a0} が5 vol.%のとき46分であり、 γ_{a0} が10 vol.%のとき55分であった。運転開始時の I_{c2} は γ_{a0} が5 vol.%の場合は14.4 l/minであり、 γ_{a0} が10 vol.%の場合は11.0 l/minである。40分後にはそれぞれの I_{c2} は12.9 l/minおよび10.2 l/minとなって少なくなる。このことから、原料ガスタンク中のSF₆濃度 γ_{a0} が低い方が排気ガス流量が多い。そのため、原料ガスタンク圧力の低下が早く、ガスの分離回収処理速度が速い。

図5.2から原料ガスタンク内が0.1 MPa以下になるのは、 γ_{a0} が5 vol.%の場合には、20分以降であり、 γ_{a0} が10 vol.%の場合には30分以降である。 γ_{a0} が5および10 [vol.%]いずれの場合も、運転時間とともに γ_a は緩やかに増えている。なお、運転開始時において γ_{a0} が5 vol.%の場合には γ_{b1} が96.0 vol.%となり、 γ_{a0} が10 vol.%の場合には γ_{b1} が96.3 vol.%となって、 γ_{b1} はほぼ同じである。運転開始後40分経過すると、それぞれの場合に γ_{b1} は98.1 vol.%および97.3 vol.%となって、 γ_{b1} は徐々に高くなる。このことから、 γ_{a0} が5 vol.%の場合の方が運転経過

時間に対する γ_{b1} の上昇度合いが大きいことが分かる。これらは運転時間とともに γ_a が増大するためと考えられる。

図 5.3 から運転開始時の γ_{c2} は γ_{a0} が 5 vol.% の場合には 0.12 vol.% であり、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には 0.11 vol.% となつて、ほぼ同じである。40 分後にはそれぞれの γ_{c2} は 0.18 vol.% および 0.14 vol.% となつて γ_{c2} は徐々に高くなる。このことから、 γ_{a0} が 5 vol.% の時の方が運転経過時間に対する増加が大きいことが分かる。このように γ_{c2} が上昇する理由も、運転時間とともに γ_a が高くなるためと考えられる。いずれの γ_{a0} についても運転時間内において γ_{c2} は 0.1~0.2 vol.% の範囲であり、ほとんどの SF_6 は原料タンクに戻されていることがわかる。

以上の結果から、総合回収濃度 γ_{b1}' を式 (5.1) を用いて計算すると、 γ_{a0} が 5 vol.% の場合には 97.5 vol.% となり、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には 97.0 vol.% となる。また、総合回収損失 η' を式 (5.2) を用いて計算すると、 γ_{a0} が 5 vol.% の場合には 2.94% となり、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には 1.18 % となる。

5.4 分離膜 A の排出圧力の影響

4.4 節で、分離膜 A の排出圧力 P_{c1} が低くなると回収濃度が高くなることが分かっている。ここでは分離膜 A とコンプレッサー C2 間の圧力 P_{c1} を 0.0 または -0.03 [MPa.G] とし、これがガス分離特性に与える影響を調べた。原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} は 10 vol.% であり、分離膜 A の回収流量 I_{b1} は 1.1 l/min に固定した。 P_{a1} 、 I_{b2} および P_{a2} は 5.3 節と同じ条件とした。

原料ガスタンク圧力 P_a と排気ガス流量 I_{c2} の時間変化を調べた結果が図 5.4、分離膜 A の回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} と原料ガスタンク中の SF_6 濃度 γ_a の時間変化を調べた結果が図 5.5、分離膜 B の透過ガス中の SF_6 濃度 γ_{c2} の時間変化を調べた結果が図 5.6 である。

図 5.4 から、原料ガスタンク圧力が約 0.05 MPa に下がるまでに必要とした時間は、 P_{c1} が 0.0 MPa.G のとき 60 分であり、 P_{c1} が -0.03 MPa.G のとき 55 分であった。運転開始時の I_{c2} は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 11.1 l/min であり、 P_{c1} が -0.03 MPa.G の場合は 11.0 l/min となり、ほぼ同じ値である。50 分後にはそれぞれの I_{c2} は 8.9 l/min および 9.8 l/min となる。このことから、 P_{c1} が低い方が排気ガス（分離膜 B の透過ガス）流量は多い。そのため、原料ガスタンク圧力の低下が早く、ガスの分離回収処理速度が速いことが分かる。

図 5.5 から原料ガスタンク内が 0.1 MPa 以下になるのは、 P_{c1} が 0.0 または -0.03 [MPa.G] いずれの場合にも 30 分以降である。また、いずれの P_{c1} の場合にも γ_a の増え方は緩やかである。なお、運転開始時の γ_{b1} は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 95.5 vol.% であり、-0.03 MPa.G の場合は、5.3 節と同様に、96.3 vol.% である。また、50 分後の γ_{b1} は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 96.3 vol.% となり、-0.03 MPa.G の場合は 97.4 vol.% となる。

図 5.6 から、運転開始時の γ_{c2} は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合には 0.09 vol.% となり、 P_{c1} が -0.03 MPa.G の場合には、5.3 節と同様に、0.11 vol.% である。50 分後の γ_{c2} は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 0.16 vol.%、-0.03 MPa.G の場合は 0.14 vol.% にそれぞれ上昇する。

以上の結果から、総合回収濃度 γ_{b1}' を式 (5.1) を用いて計算すると、 P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 95.9 vol.% となり、 P_{c1} が -0.03 MPa.G の場合は 97.0 vol.% となる。また、総合回収損失 η' は P_{c1} が 0.0 MPa.G の場合は 1.16 %、-0.03 MPa.G の場合は 5.3 節のように 1.18 % となる。このように P_{c1} を変化させても分離回収特性はそれほど変化しない。

5.5 分離膜 A の回収流量の影響

4 章で、分離膜 A の回収流量を低くすると、回収濃度が高くなることが分かっている。ここでは分離膜 A の回収流量 I_{b1} を 0.8 または 1.1 [l/min] とした場合について、分離回収特性を比較した。実験では P_{c1} を 0.0 MPa.G とし、 γ_{a0} 、 P_{a1} 、 I_{b2} および P_{a2} は 5.4 節と同じ条件とした。

原料ガスタンク圧力 P_a と排気ガス流量 I_{c2} の時間変化を調べた結果が図 5.7、分離膜 A の回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} と原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a の時間変化を調べた結果が図 5.8、分離膜 B の透過ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化を調べた結果が図 5.9 である。

図 5.7 から、運転を開始して原料ガスタンク圧力が約 0.05 MPa に下がるまでに必要とした時間は、 I_{b1} が 0.8 l/min の場合は 70 分であり、 I_{b1} が 1.1 l/min の場合は 60 分であった。運転開始時の I_{c2} は I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 9.7 l/min であり、 I_{b1} が 1.1 l/min の場合には 11.1 l/min となる。60 分後にはそれぞれの I_{c2} は 7.3 l/min および 8.5 l/min となる。このことから、 I_{b1} が大きい方が排気ガス流量も多い。そのため、原料ガスタンク圧力の低下が早くガスの分離回収速度が

大きいことが分かる。

図 5.8 から原料ガスタンク内が 0.1 MPa 以下になるのは、 I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 30 分以降であり、 I_{b1} が 1.1 l/min の場合には 40 分以降である。運転開始時の γ_{b1} は、 I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 97.4 vol.% となり、 I_{b1} が 1.1 l/min の場合には、5.4 節から 95.5 vol.% となる。また、60 分後の γ_{b1} は I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 98.8 vol.% となり、1.1 l/min の場合には 5.4 節から 96.9 vol.% となる。

図 5.9 から、運転開始時の γ_{c2} は I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 0.12 vol.% となり、1.1 l/min の場合には 5.4 節から 0.09 vol.% である。60 分後の γ_{c2} は I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 0.15 vol.% となり、1.1 l/min の場合には 5.4 節から 0.18 vol.% となる。

以上の結果から、総合回収濃度 γ_{b1}' を式 (5.1) を用いて計算すると、 I_{b1} が 0.8 l/min の場合には 98.1 vol.% となり、1.1 l/min の場合には 95.9 vol.% となる。また、総合回収損失 η' は I_{b1} が 0.8 l/min の場合には、1.29 % となり、1.1 l/min の場合には 1.16 % であるので I_{b1} を大きくした方が η' は小さくなる。

5.6 まとめ

クローズドサイクルの実験結果をまとめると以下のようなになる。

1. 運転時間とともに原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 γ_a 、回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} 、排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} いずれも緩やかに増大する。これは、運転時間の経過とともに γ_a が増加し、したがって γ_{b1} も分離膜 A の透過ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c1} も時間とともに高くなり、そのガスが分離膜 B に供給されるためと考えられる。
2. 原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 5 vol.% と 10 vol.% では、前者の方が γ_{c2} の上昇度合いが大きい。総合回収損失は γ_{a0} が 10 vol.% のとき $\eta' = 1.18$ %、5 vol.% のとき $\eta' = 2.94$ % であり、前者が小さい。
3. 分離膜 A の排出圧力 P_{c1} を 0.0 または -0.03 [MPa.G] とすると、 P_{c1} が低い方が分離膜の内外の圧力差が高くなり γ_{b1} が高くなる。排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} は運転を継続することにより P_{c1} が高い方が大きくなる。 γ_{a0} が 10 vol.% において、総合回収損失 η' は $P_{c1} = 0.0$ MPa.G のとき 1.16 %、 $P_{c1} = -0.03$ MPa.G のとき 1.18 % であり、 P_{c1} を変化させてもほぼ同じである。
4. 分離膜 A の回収流量の I_{b1} が 0.8 または 1.1 [l/min] では、前者の γ_{b1} が高か

くなる。 γ_{c2} は I_{b1} が 1.1 l/min の場合は、 0.8 l/min に比べて、増大の仕方が急になる。 γ_{a0} が $10 \text{ vol.}\%$ において、総合回収損失 η' は I_{b1} を 1.1 l/min としたとき 1.16% 、 0.8 l/min のとき 1.29% であり、前者の方が η' は低くなる。

第6章 自動制御によるガス分離

6.1 はじめに

5章ではカスケード接続（クローズドサイクル）における分離回収特性を明らかにした。この章では、自動制御のシステムを構築し、その分離回収特性を調べた結果について述べる。この自動制御システムは混合ガス絶縁機器に使用されるSF₆濃度に関係なく、回収ガスの濃度を目標とする値に維持する機構を有している。クローズドサイクルでは時間とともに原料ガスタンク中のSF₆濃度が変化するが、この場合にも自動制御機構が機能する。このシステムは回収ガスのSF₆濃度を自動計測し、その濃度と設定濃度との差を回収口に設けたピエゾバルブの制御回路に帰還させ、回収ガス流量を変化させることによって実現している。ここでは、このシステムにおける回収ガス中のSF₆濃度、ピエゾバルブの開度、排気ガス中のSF₆濃度、回収損失および回収時間などの特性をについて述べる。なお、自動制御における回収損失の評価方法は、5章で述べた方法と同じである。

6.2 分離膜の時間応答特性

自動制御実験の基礎として流量制御に伴う流量変化から、分離膜Aの時間応答特性について調べた。実験では原料ガスタンク中の初期SF₆濃度 γ_{a0} を10 vol.%、分離膜Aへの供給圧力 P_{a1} を0.7 MPa.G、分離膜AとコンプレッサーC2間の圧力 P_{c1} を0.0 MPa.Gにそれぞれ固定した。また、分離膜Aの回収ガス（非透過ガス）流量 I_{b1} のうち0.5 l/minだけバイパスして赤外線式分析計に流し、ピエゾバルブにより I_{b1} を0.8 l/minに調整する。その後、ピエゾバルブを絞めて0.5 l/minに戻す。

分離膜Aの回収ガス流量 I_{b1} 変化に対する回収ガス中のSF₆濃度 γ_{b1} の時間応答を調べた結果が図6.1と図6.2である。図6.1では閉（0~3.5 V）の状態から開（4.0 V）へ、図6.2では開（4.0 V）から閉（0 V）へピエゾバルブを変化させている。

図6.1から、分離膜Aの回収ガス流量 I_{b1} を0.5 l/min（0 V）から0.8 l/min

(4.0 V) に変化させた場合では回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} が変化し始めるのに約 48 秒の応答時間遅れがある。これには、赤外線式濃度分析計までの配管の長さの影響と分析計の分析時間が含まれている。さらに、 γ_{b1} が下降して安定するまでに約 50 秒の時間応答を必要とする。これから分離膜が流量変化に伴って濃度を安定させるまでに約 100 秒を必要とすることがわかる。

図 6.2 では 0.8 l/min (4.0 V) から 0.5 l/min (0 V) に変化させる。この場合には図 6.1 と同様に約 48 秒の応答遅れがあり、約 130 秒の応答時間を必要とすることがわかる。

6.3 原料ガス混合比の影響

ここでは原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} を 5 または 10 [vol.%] とし、 γ_{a0} が自動制御の分離回収特性に与える影響を調べた。

実験では分離膜 A への供給圧力 P_{a1} を 0.7 MPa.G、分離膜 A とコンプレッサー C2 間の圧力 P_{c1} を -0.03 MPa.G、分離膜 B の非透過ガス流量 I_{b2} を 1.1 l/min にそれぞれ固定した。また、分離膜 B への供給圧力 P_{a2} はコンプレッサー C2 による排出圧力 $P_2 = P_{a2}$ (0.1~0.4 MPa.G で変動する) とした。また、原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 5 vol.% とした場合では、分離膜 A による回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} の目標値を 96 vol.% とした。また、原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 10 vol.% とした場合では、分離膜 A による回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} の目標値を 98 vol.% とした。なお、 γ_a は原料ガスタンク内が 0.1 MPa 以下になった場合は分析ガスを採取できないため測定していない。ピエゾバルブ制御回路では PID 制御方式が適用されている。ここではいずれの γ_{a0} についても P, I, D の設定をそれぞれ 0, 10, 0 (相対値) とした。

上記の条件で分離膜 B の非透過ガスを圧力容器に戻して分離を繰り返した。原料ガスタンク圧力 P_a と排気ガス流量 I_{c2} の時間変化を調べた結果が図 6.3 と図 6.6、分離膜 A の回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} とピエゾバルブの制御電圧の時間変化を調べた結果が図 6.4 と図 6.7、分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} と原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a の時間変化を調べた結果が図 6.5 と図 6.8 である。また、P, I, D の設定を 2, 8, 2 (相対値) とした分離膜 A の回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} とピエゾバルブの制御電圧の時間変化を調べた結果が図 6.9 である

図 6.3 と図 6.6 から、原料ガスタンクの圧力 P_a が約 0.05 MPa に下がるまでに必

要とした時間は、 γ_{a0} が 5 vol.% のとき 45 分であり、 γ_{a0} が 10 vol.% のとき 66 分であった。 I_{c2} は γ_{a0} が 5 vol.% の場合は変動しやすいが、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合は、変動がなく緩やかに減少する。なお、原料ガスタンク中の SF_6 濃度 γ_{a0} が低い方が排気ガス流量が多い。そのため、原料ガスタンク圧力の低下が早く、ガスの分離回収処理速度が速い。

図 6.4 と図 6.7 から、運転開始時において γ_{a0} が 5 および 10 vol.% の場合には、 γ_{b1} の目標値がそれぞれ 96.0, 98.0 vol.% となるまで急激に上昇し、目標値をすぎるとピエゾバルブの制御電圧が上昇し、バルブを開けて I_{b1} を増大させる。図 6.4 より γ_{a0} が 5 vol.% の場合には、一段階目の流量調整時に γ_{b1} が急激に低下し、再び制御電圧を低下させバルブを絞める。 γ_{b1} は約 700 秒後に安定するが、その後も運転中の γ_{b1} は若干変動する。図 6.7 より γ_{a0} が 10 vol.% の場合には、一段階目の流量調整時に γ_{b1} が幾分低下するが、約 1000 秒後に安定する。この場合の γ_{b1} はその後もほとんど一定であり、良好に制御されていることがわかる。

図 6.5 と図 6.8 から原料ガスタンク内が 0.1 MPa 以下になるのは、 γ_{a0} が 5 vol.% の場合には 20 分以降であり、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には 40 分以降である。 γ_{a0} が 5 および 10 [vol.%] いずれの場合も、運転時間とともに γ_a は緩やかに増えている。 γ_{c2} は、 γ_{a0} が 5 vol.% の場合には変動幅が大きく、時間とともに増加する。 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には、若干の変動があり減少する。

総合回収損失 η' を式 (5.2) を用いて計算すると、 γ_{a0} が 5 vol.% の場合には 3.11 % となり、 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には 1.11 % となる。前者は後者に対して値が大きいが、原料ガスの濃度が $\frac{1}{2}$ と低いため $\gamma_{a0}=10$ vol.% に換算すると約 1.5 % の損失であり実際に大気に放出される SF_6 ガスの量はほとんど同じで少ない。

6.4 許容損失

低濃度の混合ガスから SF_6 を回収する場合は、ある程度の回収損失を許容する必要がある。この許容損失について以下に検討を行う。

SF_6 ガスを用いる絶縁機器 (SF_6 が 100 %) について電気協同研究第 54 巻 3 号では 2005 年を目標に、標準的な回収作業における回収終圧を 0.015 MPa.abs とするように提案している。これは、使用ガス圧 0.45 MPa.G の機器に対して回収損失 η_c を 3 % 以下にすることに等しい。同様に、機器撤去時には 1 % 以下とするように提案している。以下では、これらを参考に混合ガスの場合の許容損失を検

討する。

検討内容として、A.H. Cookson 等の実験 (同軸円筒電極系 89/226 mm、負極性雷インパルス電圧印加) によると、0.45 MPa.G にて SF₆100 % の B.D. 電圧 (約 1,050 kV) を原料ガスタンク中の SF₆ 濃度を 20 vol.% で実現するのに必要なガス圧は 0.62 MPa.G (1.3 倍) である。原料ガスタンク中の SF₆ 濃度が 10 % の場合は、同グラフから 0.65~0.7 MPa.G と推定される。0.7 MPa.G としたときのガス圧増大倍数 n は約 1.45 である。

いま、原料ガスタンク中の SF₆ 濃度を γ_a [vol.%] とする。また、現状のガス絶縁機器をそのまま使用するとして体積には変化がないと仮定する。この条件で純 SF₆ 使用時からの絶縁耐力の低下を混合ガスのガス圧増大 (絶対圧で n 倍) によって補償する場合を考えると、純 SF₆ ガスの場合の許容損失 η_c は、混合ガスでは次式で与えられる許容損失 η'_c に相当する。

$$\eta'_c = \frac{\eta_c}{n\gamma_a} \times 100 \quad [\%] \quad (6.1)$$

本研究において、原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 10 vol.% の混合ガスを分離した場合では、混合ガスにおける許容損失は $\eta_c=3\%$ の場合で $\eta'_c=20\%$ 、 $\eta_c=1\%$ の場合で $\eta'_c=7\%$ となる。回収に伴う損失をこれより小さくすれば、大気への放出が純粋な SF₆ ガスを絶縁に用いる場合よりも小さくなる。なお、ここでは容器の体積を不変としたが、体積を大きくすると (6.1) 式の分母にその倍数も考慮する必要がある。

実験結果から、 $\gamma_a=10$ vol.% の場合の回収ガス中の SF₆ 濃度は γ_{b1} は約 98%、総合回収損失 η' は 1.11 % となる。これは、分離膜法が前述の電気協同研究での回収ガスの SF₆ 濃度が 97 vol.% 以上 (管理値。許容濃度は 95 vol.%)、許容損失が 7 % 以下の条件をほぼ満足させている。

6.5 まとめ

自動制御の実験結果をまとめると以下のようなになる。

1. 運転時間とともに原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 γ_a は緩やかに増大する。
2. 原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 5 vol.% の場合は γ_{c2} が増加するが、10 vol.% の場合では低下する。総合回収損失は γ_{a0} が 10 vol.% のとき $\eta'=1.11\%$ 、5 vol.% のとき $\eta'=3.11\%$ であり、前者が小さい。

3. 分離膜 A による回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} が安定するまでに約 1000 秒程度の時間を必要とするが、原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 10 vol.% の場合には、 γ_{b1} の変動がほとんどなく安定した SF₆ 濃度のガス回収が可能である。

第7章 結論

高分子分離膜を用いたカスケード接続を採用し、 SF_6/N_2 混合ガスの分離回収法についての実験結果、シミュレーション結果を述べた。結果をまとめると以下のようになる。

7.1 オープンサイクルの分離特性

オープンサイクルの実験結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 回収ガス流量 I_{b1} が増加すると回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} は減少する。
- (2) γ_{b1} と回収損失 η は、いずれも分離膜 A に供給する入口側圧力と排気する出口側圧力との圧力差が大きいほど増大する。
- (3) 2つの分離膜をカスケード接続することにより、高い回収ガス濃度を維持したまま、低回収損失が実現できることを実験的に示した。
- (4) γ_{b1} と η は I_{b1} が小さいほど、かつ原料ガスタンク中の SF_6 濃度 γ_a が大きいほど増大する。
- (5) I_{b1} の増加に伴う γ_{b1} の低下の度合いは原料ガス中の SF_6 濃度 γ_a が大きいほど緩やかである。
- (6) 分離膜 B の供給圧力 P_{a2} が変化しても回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} に影響しないが P_{a2} を低くすると η は低下する。
- (7) 分離膜 B への供給圧力 P_{a2} をコンプレッサー C2 の吐出圧 P_2 と等しくした状態で I_{b1} を増加すると η は低下するが、その度合いは緩やかである。

7.2 クローズドサイクルの分離特性

クローズドサイクルの実験結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 運転時間とともに原料ガスタンク中の SF₆ 濃度 γ_a , 回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} , 排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} いずれも緩やかに増大する。
- (2) 分離膜 A の排出圧力 P_{c1} が低く分離膜 A の回収流量の I_{b1} が少ない方が γ_{b1} が高くなる。
- (3) クローズドサイクルにより、高い総合回収ガス濃度を維持したまま、低総合回収損失が実現できることを実験的に示した。
- (4) I_{b1} と原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が低いと γ_{b1} と γ_{c2} が高くなるが、これらは P_{c1} を変化させてもほぼ同じである。

7.3 自動制御の分離

自動制御の実験結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) 原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} が 5 vol.% の場合は排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} が増加するが、10 vol.% の場合では γ_{c2} が低下する。この原因については今後検討する必要がある。
- (2) 総合回収損失 η' は γ_{a0} が高い方が小さい。
- (3) 分離膜 A による回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} が安定するまでに 1000 秒以上を必要とする。 γ_{a0} が 10 vol.% の場合では、一度安定したあとは γ_{b1} の変動がほとんどなく、安定した SF₆ 濃度のガス回収が可能である。

参考文献

- 1) 目黒雅也;「SF₆ ガス排出削減活動の世界動向」日本電気工業会, 2001年3月, pp. 6-11
- 2) 「21世紀の変電技術」、電気協同研究第58巻, 第2号、21世紀変電技術専門委員会編 (2002)
- 3) 「電力用SF₆ ガス取扱基準」、電気協同研究第54巻, 第3号、電力用SF₆ ガス取扱基準専門委員会編 (1998)
- 4) 宅間;「ガス絶縁およびガス絶縁機器の基礎」電気学会, vol. 16-B, No. 10, 1996, pp. 1168-1171
- 5) 今井, 山本, 村瀬, 豊田, 猪原, 高野, 大熊;「SF₆/N₂ 混合ガス絶縁機器用ガス回収装置の開発」平成12年電気学会全国大会, 6-232, pp. 2898-2899
- 6) 進藤勇治;「ガス分離膜法」膜分離プロセス設計法, 日本膜学会編集, 喜多見書房, (1985)
- 7) 村田秀樹;「混合ガス中からのSF₆ の膜分離回収法の研究」, (京都大学, 工学部電気電子工学科, 2000)
- 8) 川村明;「混合ガス中からのSF₆ の分離回収に関する研究」, (京都大学, 工学部電気電子工学科, 2000)
- 9) 山本, 宅間, 川村, 橋本, 園田, 加藤, 木内;「分離膜を用いた電気絶縁用混合ガスの分離回収」, 電気学会基礎・材料・共通部門大会, pp. 215-220 (1999)
- 10) 山本, 宅間, 川村, 橋本, 園田, 加藤, 木内;「分離膜を用いたSF₆/N₂ 混合ガスからの分離回収」, 電気学会電力・エネルギー部門大会(分冊B), pp. 300-301 (1999)
- 11) O.Yamamoto, T.Takuma, M.kinouchi "Recovery of SF₆ from N₂/SF₆ Gas Mixtures by Using a Polymer Membrane", IEEE EI Magazine, vol. 18, No.3, pp. 32-37

- 12) 谷原、楠木;「ガス分離膜の現状と応用」, 化学と工業, vol. 70, No. 4, pp. 160-167 (1996)
- 13) 中西, 楠木;「ポリイミド膜によるガス分離」, 繊維と工業, vol. 15, No. 2, pp. 55-58 (1995)
- 14) 楠木喜博;「分離膜による窒素ガス発生装置」, プラント用設備 (2), 配管技術, 1998. 5. 1

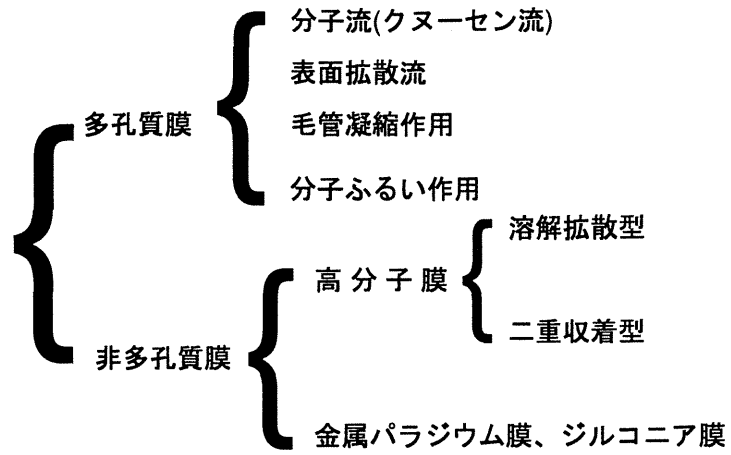
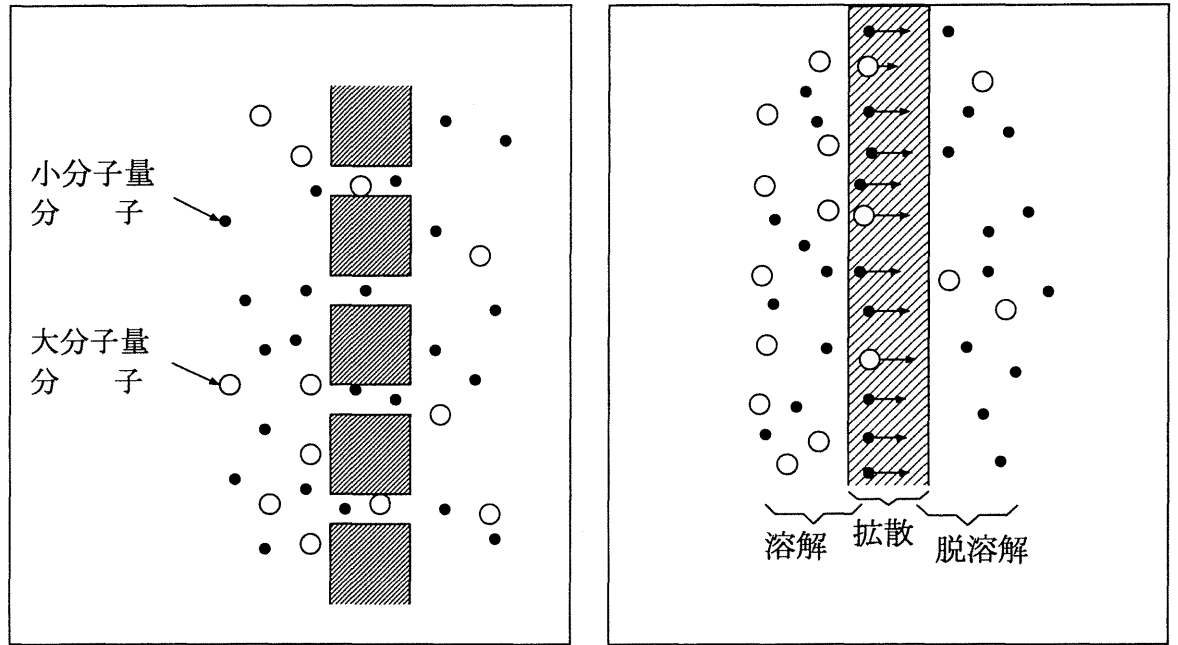


表 1: ガス分離膜の分類



(1) 多孔質膜

(2) 非多孔質膜

図 1: 多孔質膜、非多孔質膜によるガス分離機構

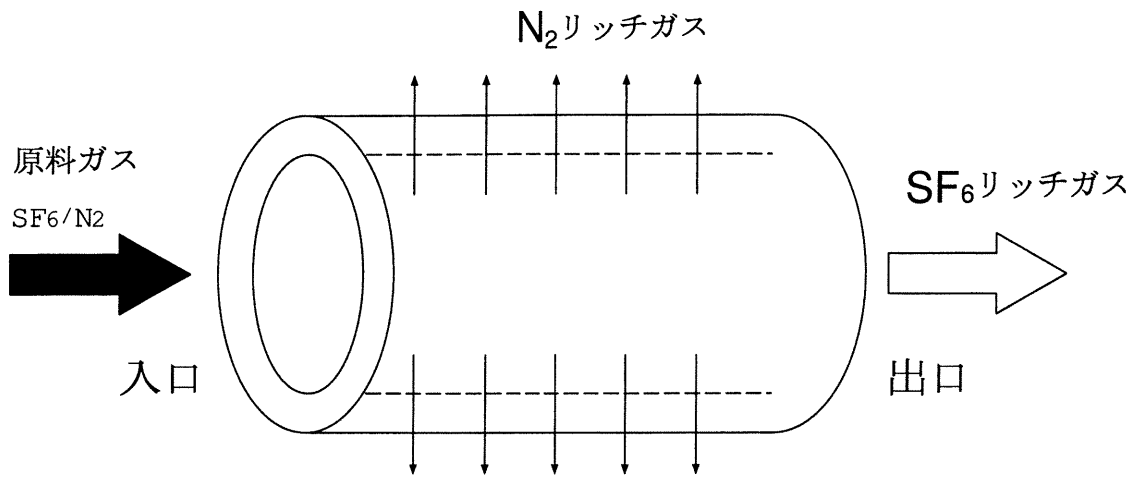


図 2: 中空糸の構造

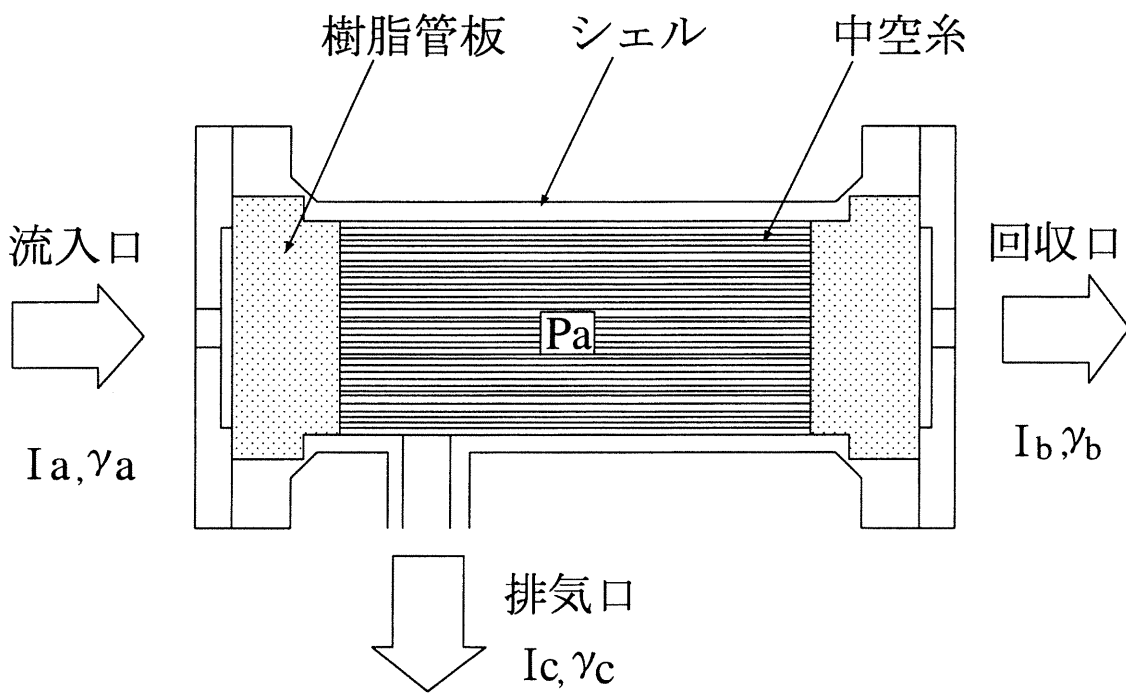


図 3: ガス分離部の構造 (概念図)

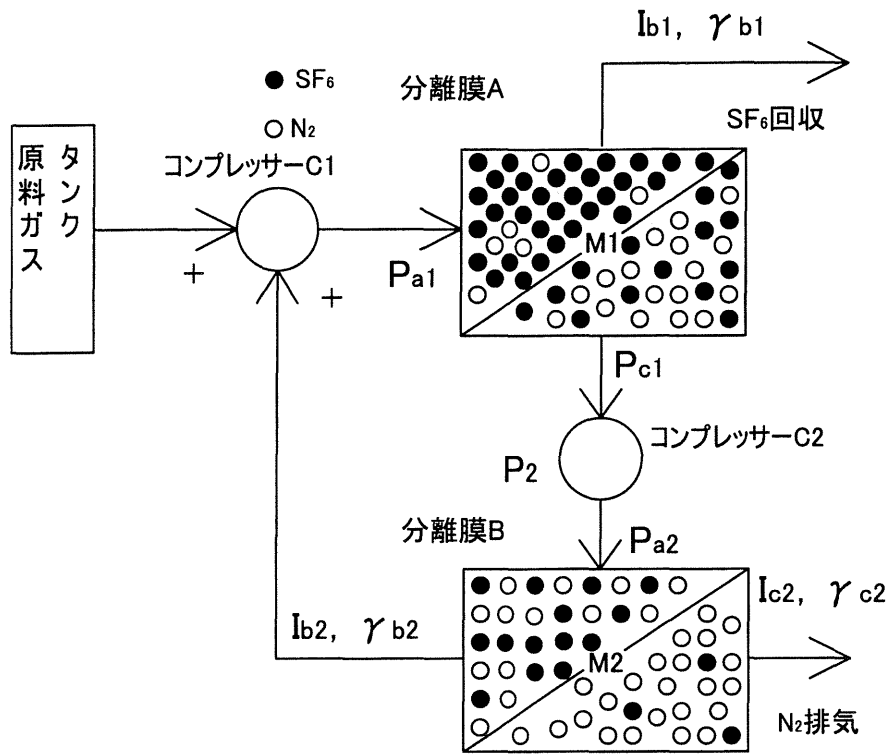


図 1: カスケード回路原理図

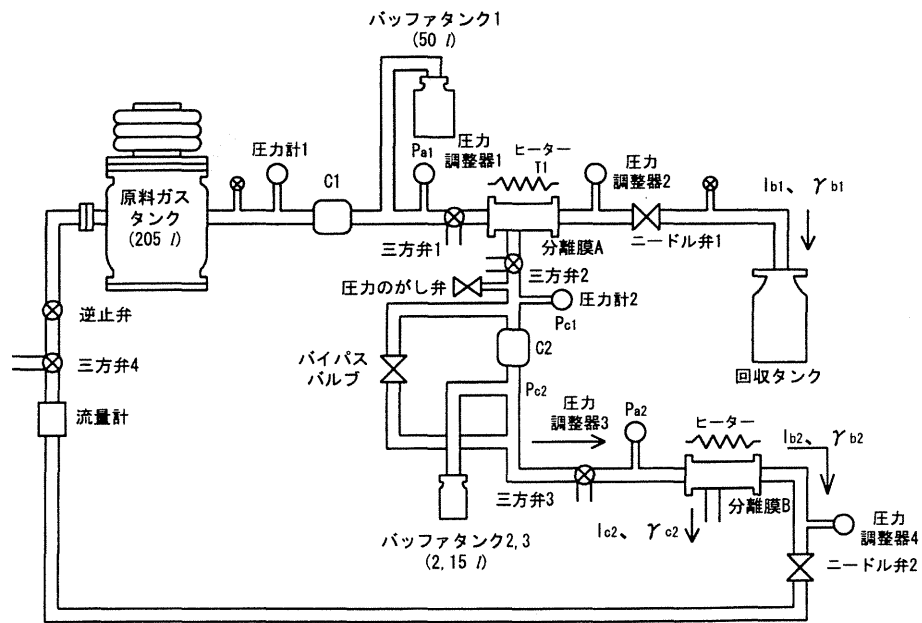


図 2: カスケード接続による実験装置

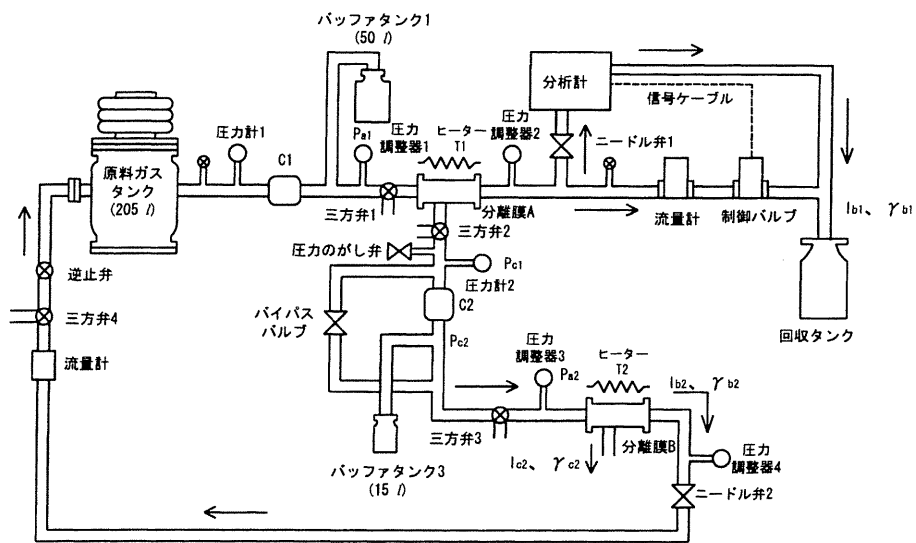


図 3: カスケード接続による自動制御実験装置

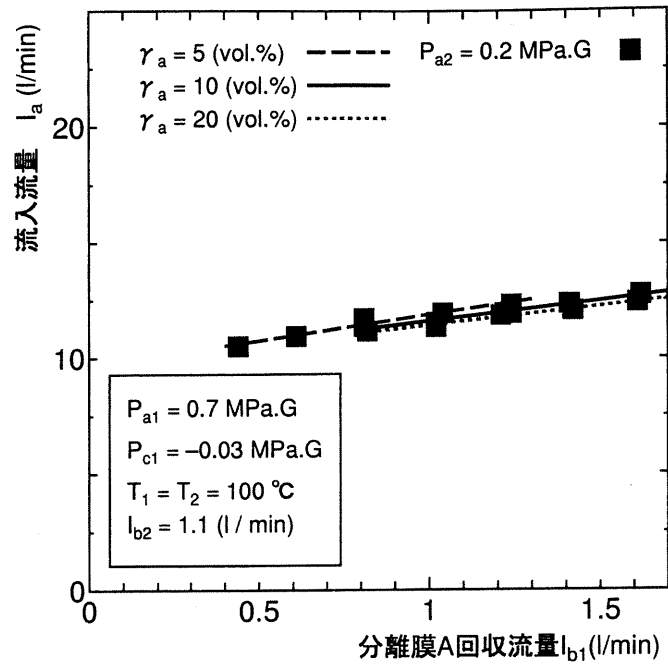


図 1: 流入流量 I_a に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

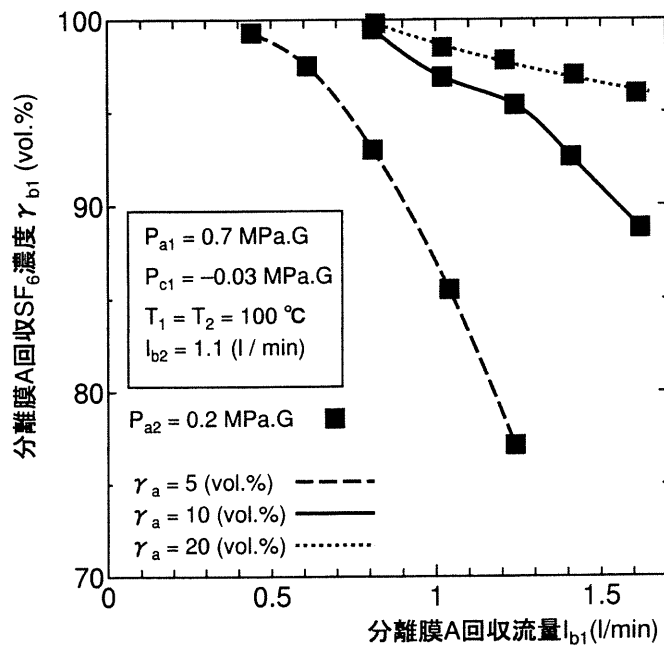


図 2: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

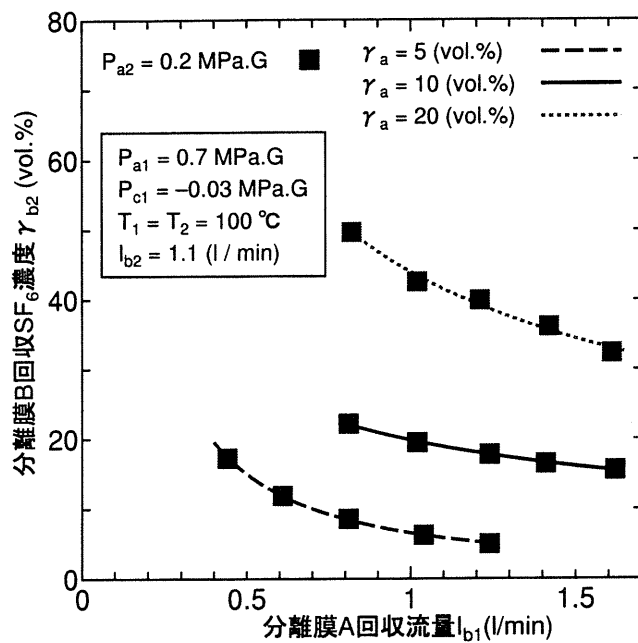


図 3: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

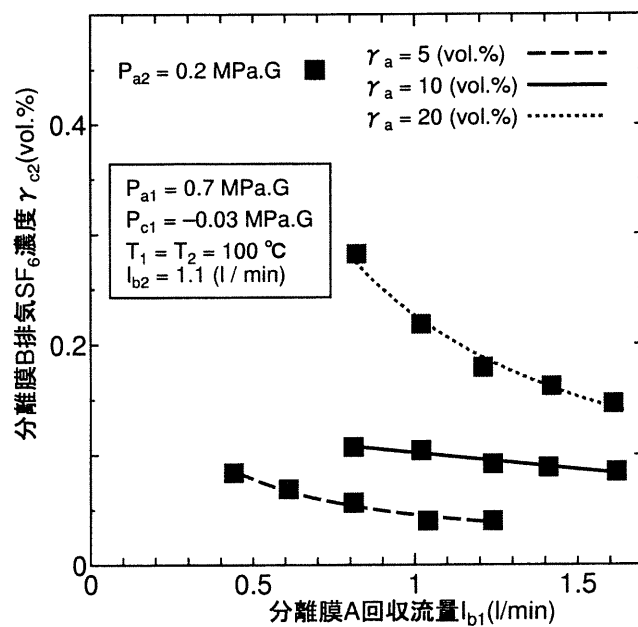


図 4: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

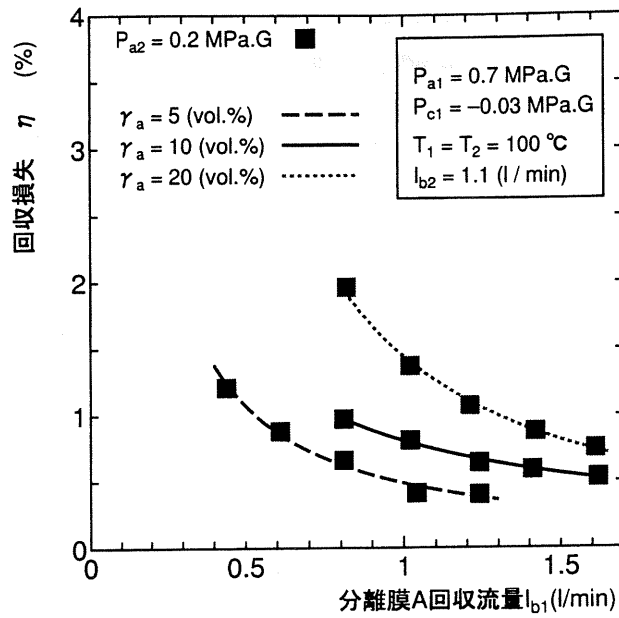


図 5: 回収損失 η に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

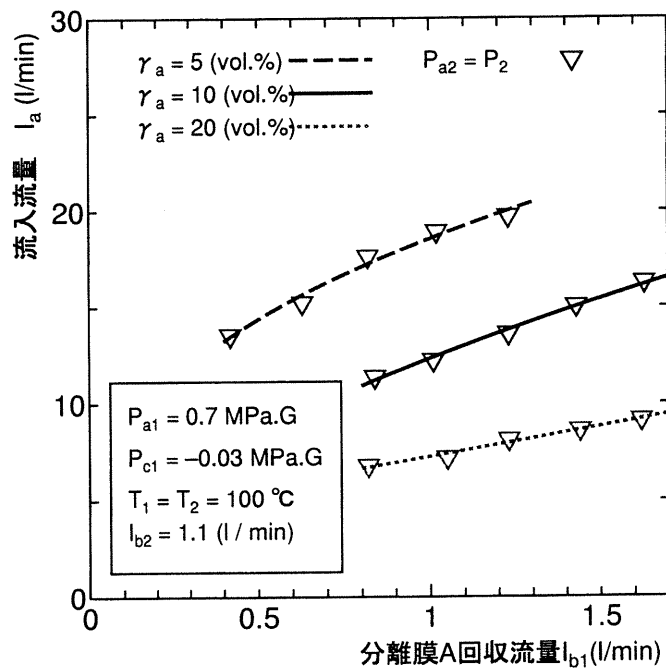


図 6: 流入流量 I_a に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

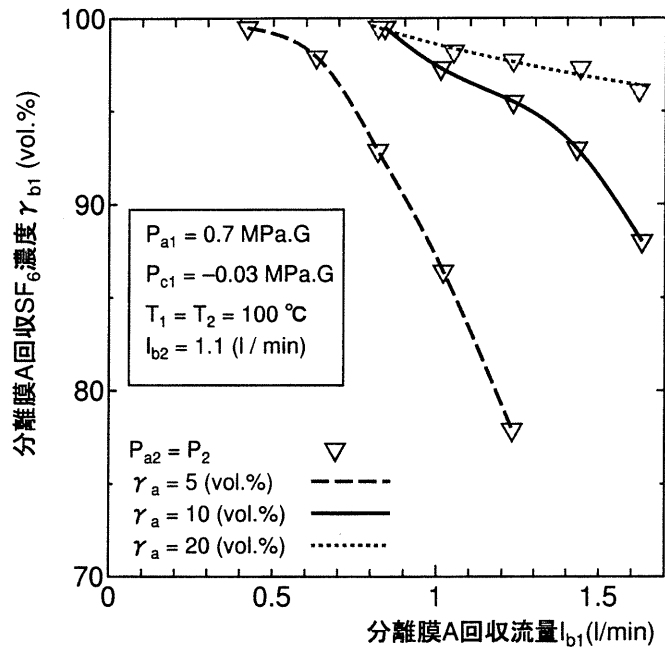


図 7: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

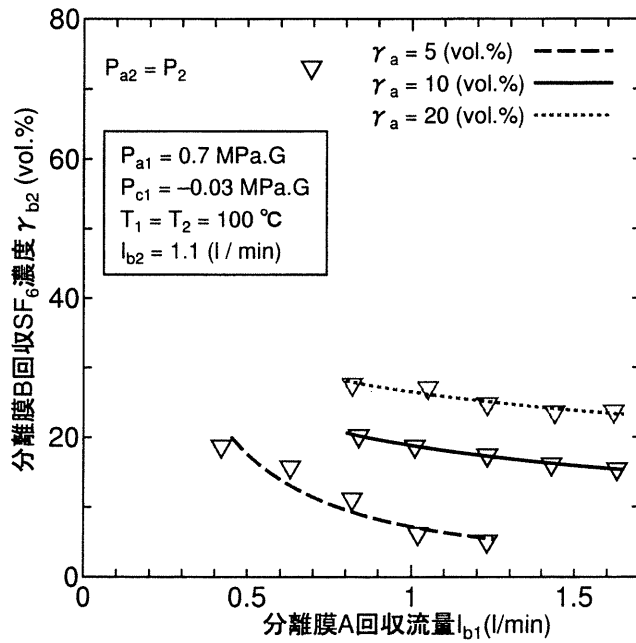


図 8: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

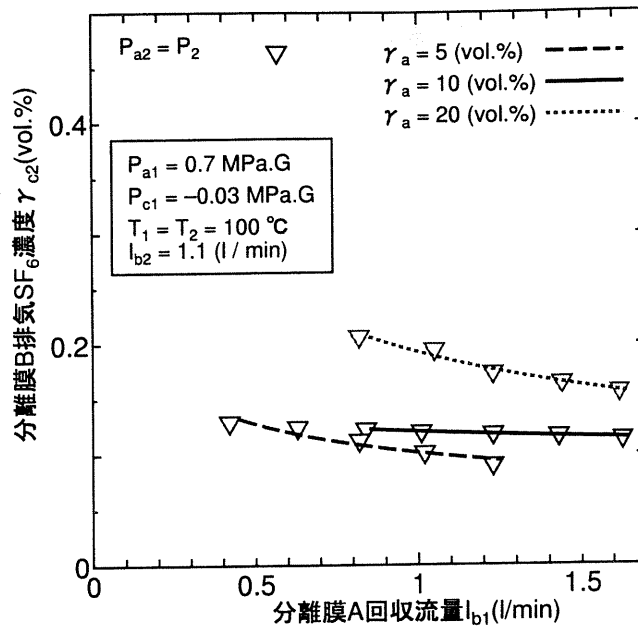


図 9: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

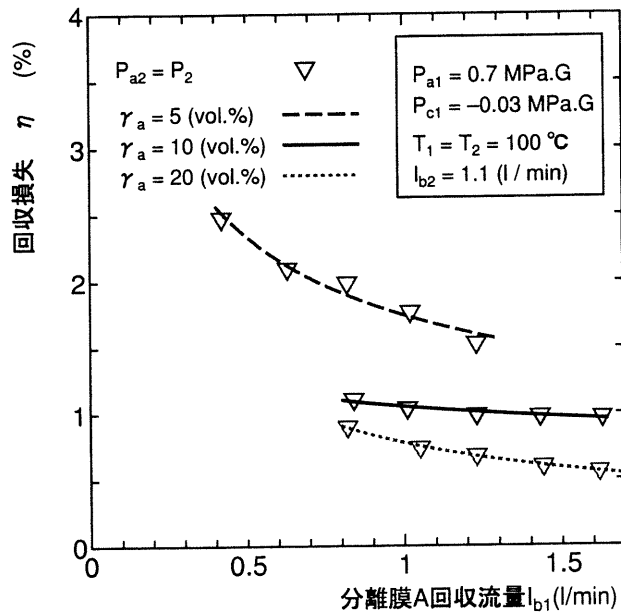


図 10: 回収損失 η に対する原料ガス濃度 γ_a の影響

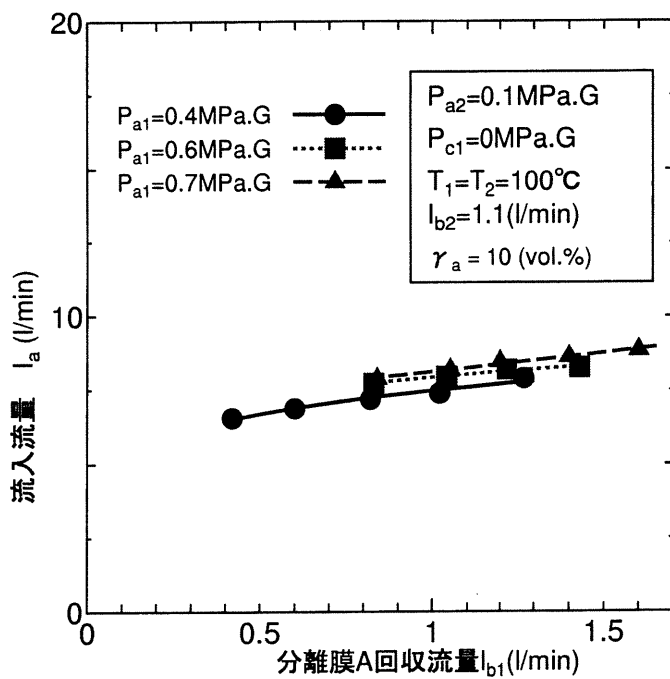


図 11: 流入流量 I_a に対する分離膜 A の供給圧力 P_{a1} の影響

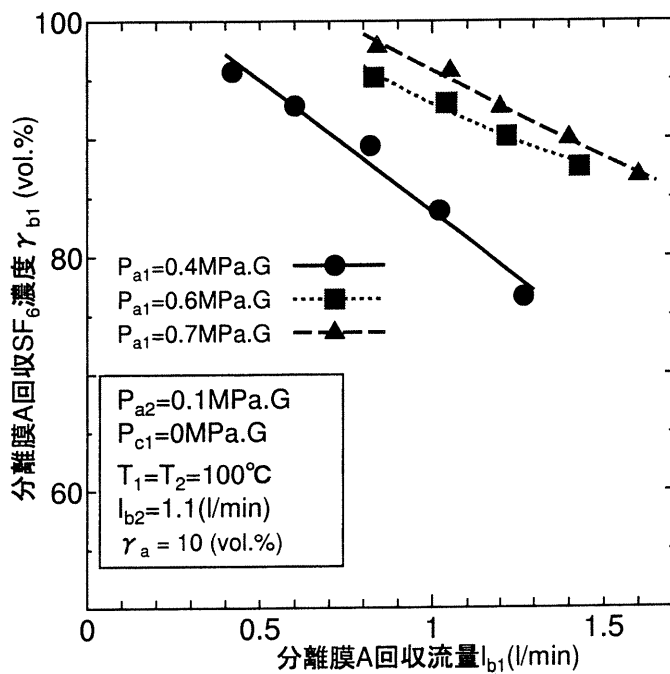


図 12: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する分離膜 A の供給圧力 P_{a1} の影響

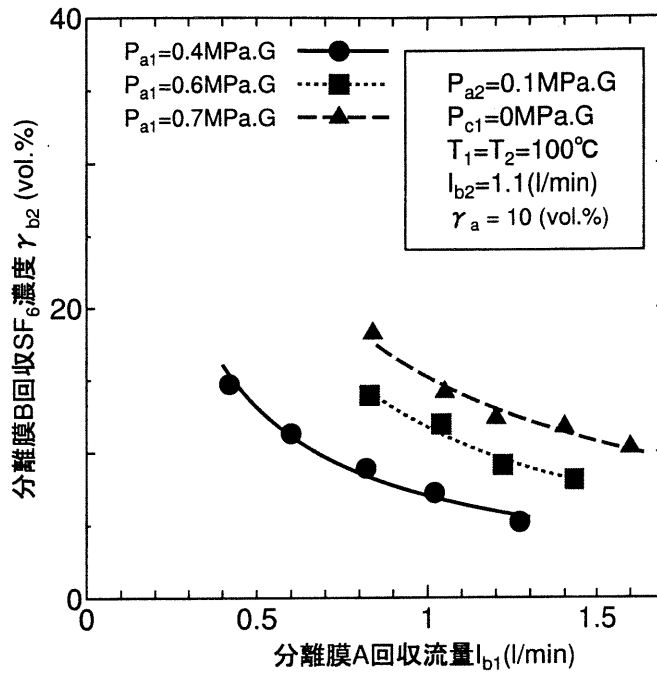


図 13: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する分離膜 A の供給圧力 P_{a1} の影響

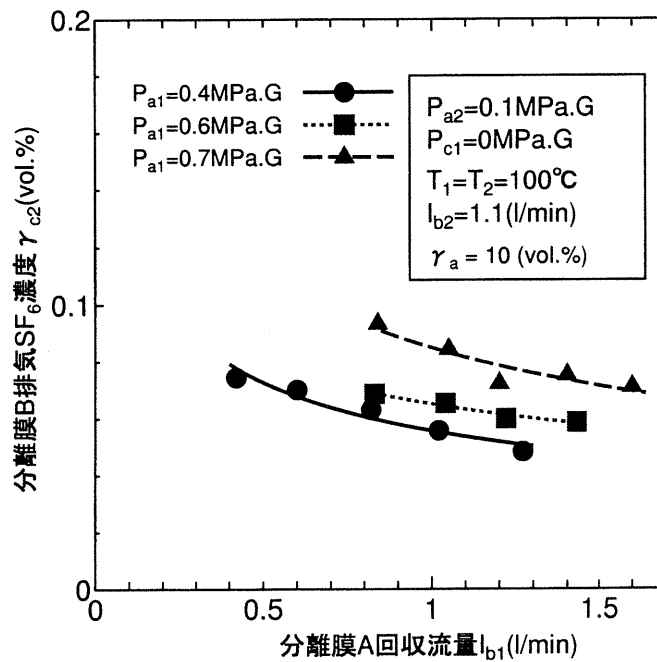


図 14: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する分離膜 A の供給圧力 P_{a1} の影響

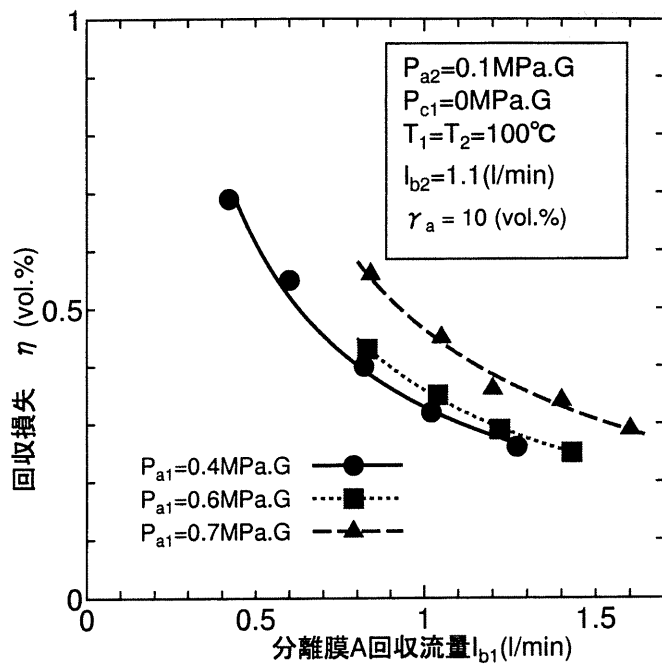


図 15: 回収損失 η に対する分離膜 A の供給圧力 P_{a1} の影響

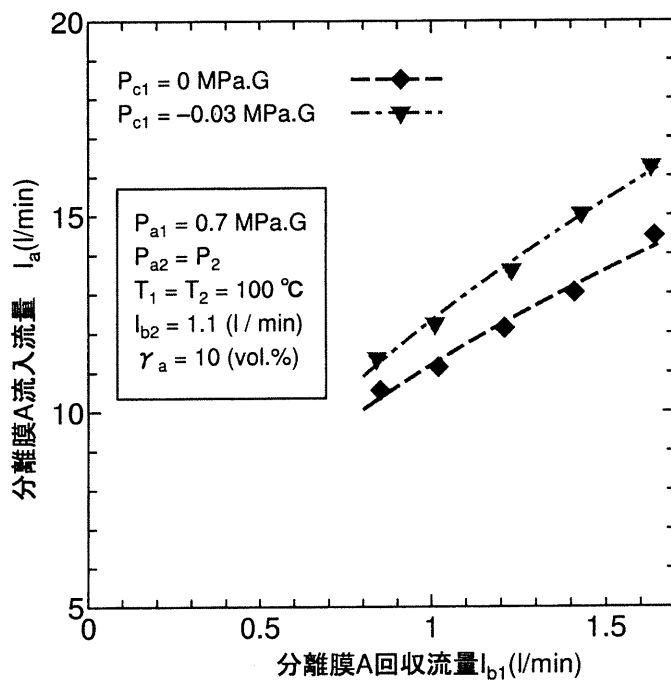


図 16: 流入流量 I_a に対する分離膜 A の排出圧力 P_{c1} の影響

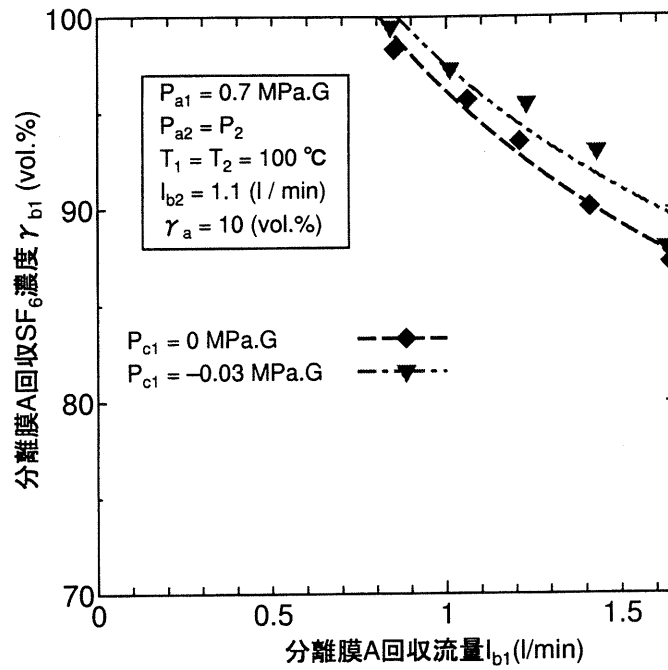


図 17: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する分離膜 A の排出圧力 P_{c1} の影響

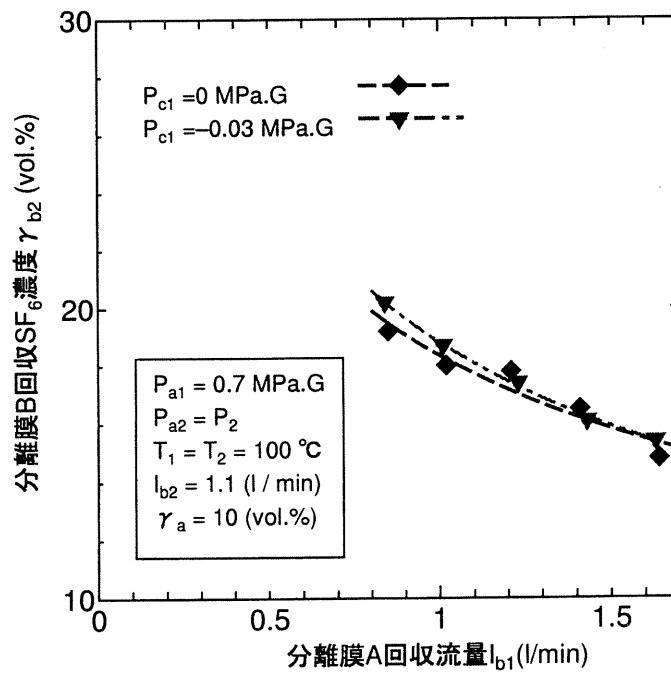


図 18: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する分離膜 A の排出圧力 P_{c1} の影響

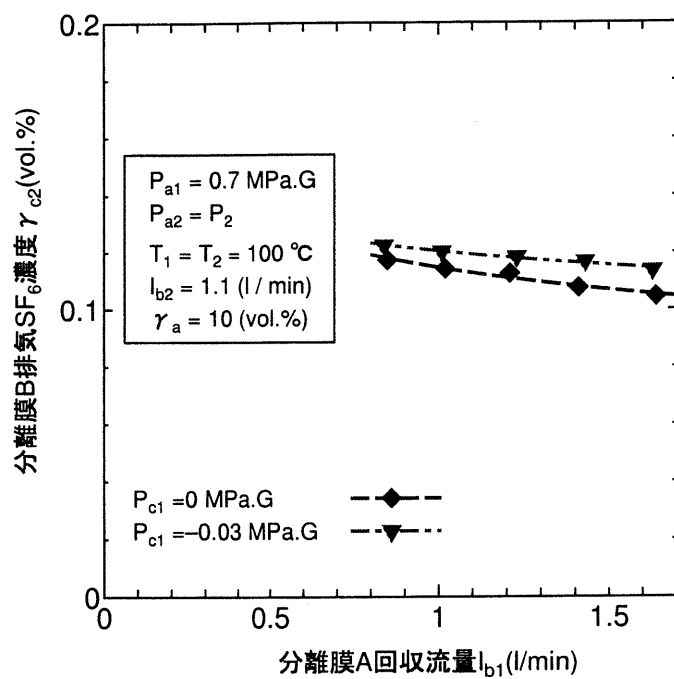


図 19: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する分離膜 A の排出圧力 P_{c1} の影響

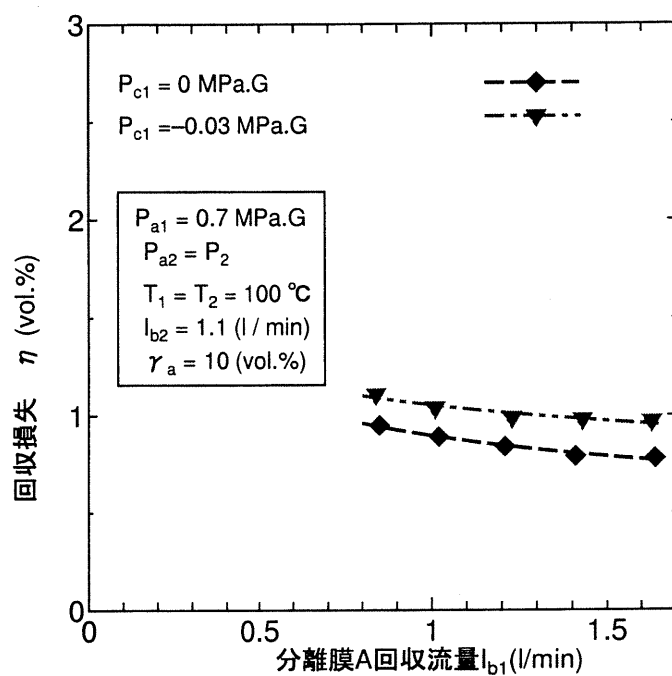


図 20: 回収損失 η に対する分離膜 A の排出圧力 P_{c1} の影響

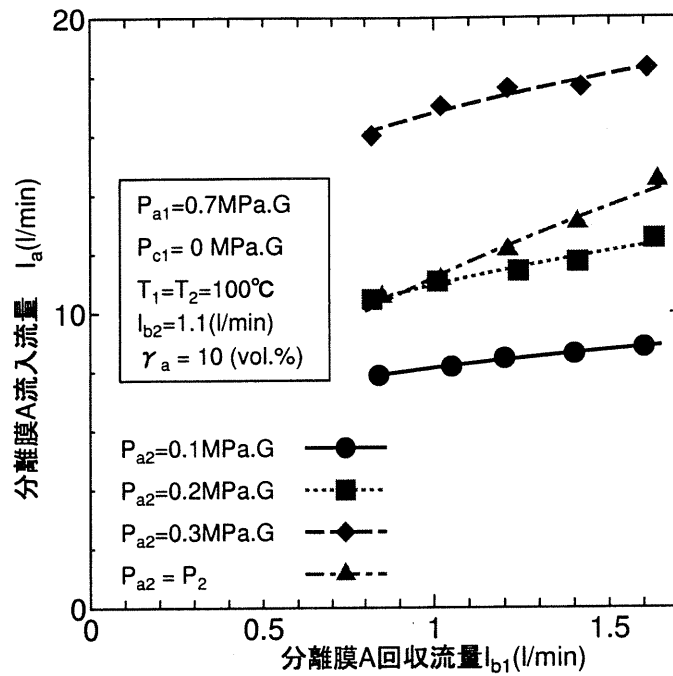


図 21: 流入流量 I_a に対する分離膜 B の供給圧力 P_{a2} の影響

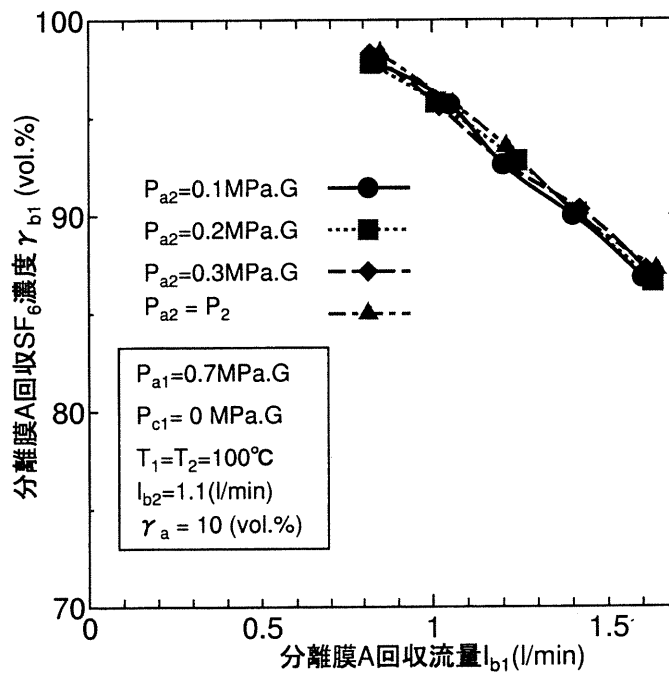


図 22: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する分離膜 B の供給圧力 P_{a2} の影響

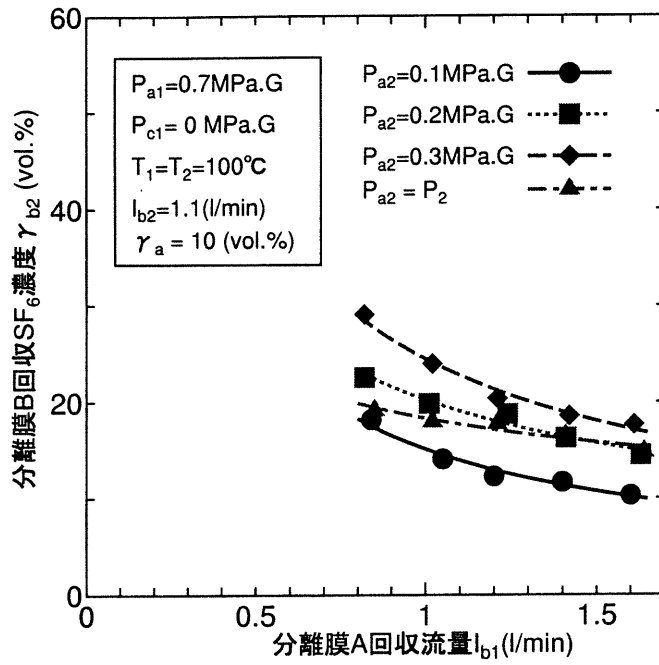


図 23: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する分離膜 B の供給圧力 P_{a2} の影響

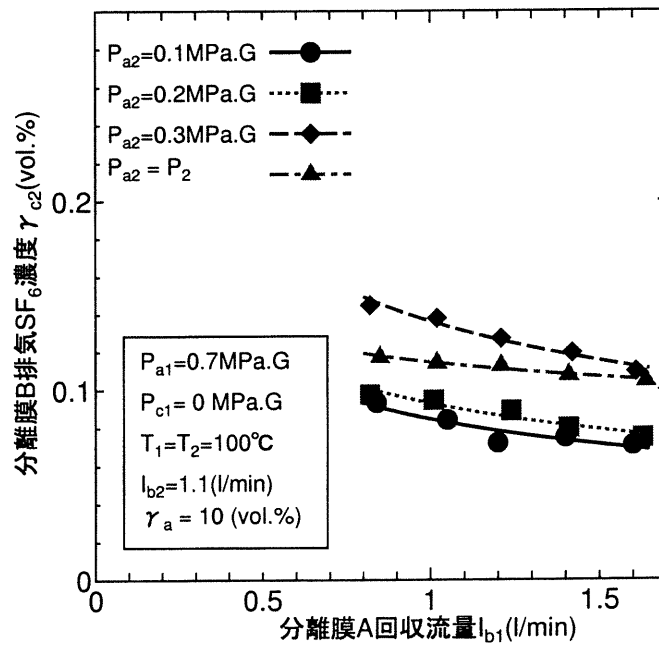


図 24: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する分離膜 B の供給圧力 P_{a2} の影響

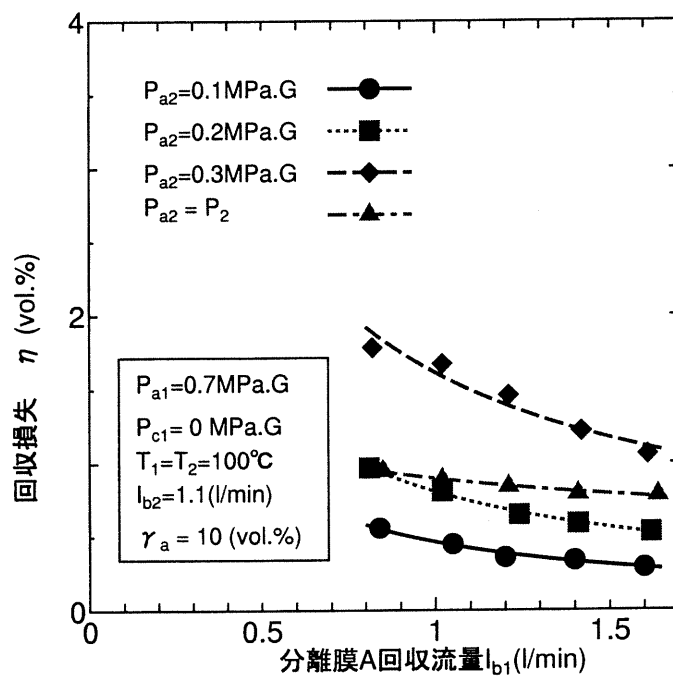


図 25: 回収損失 η に対する分離膜 B の供給圧力 P_{a2} の影響

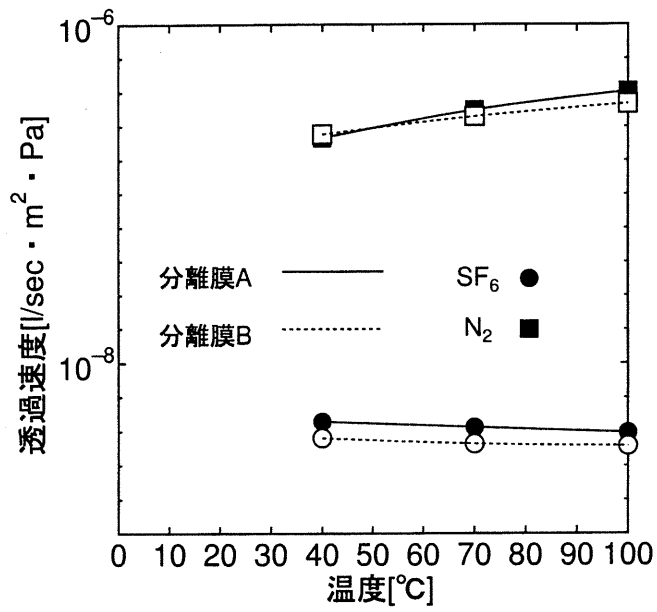


図 1: 透過速度とシェル温度との関係

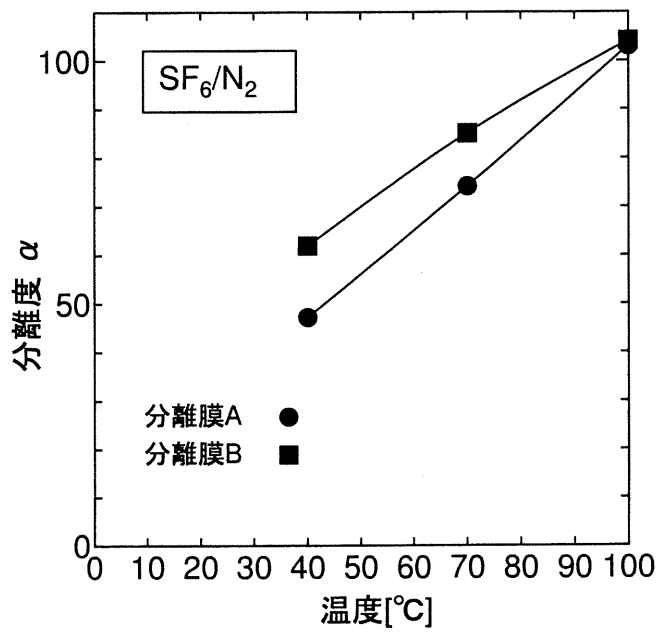


図 2: 分離度とシェル温度との関係

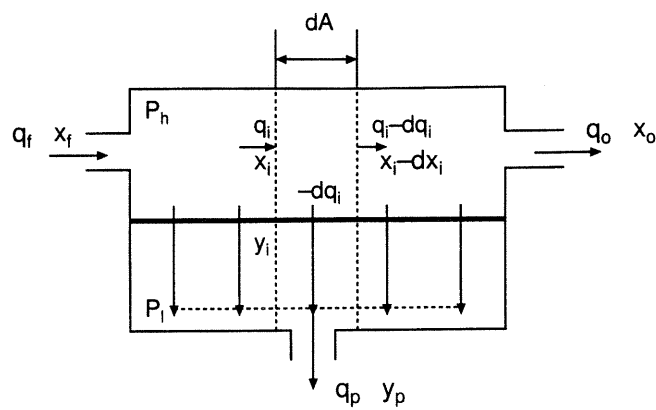


図 3: 十字流型モデル

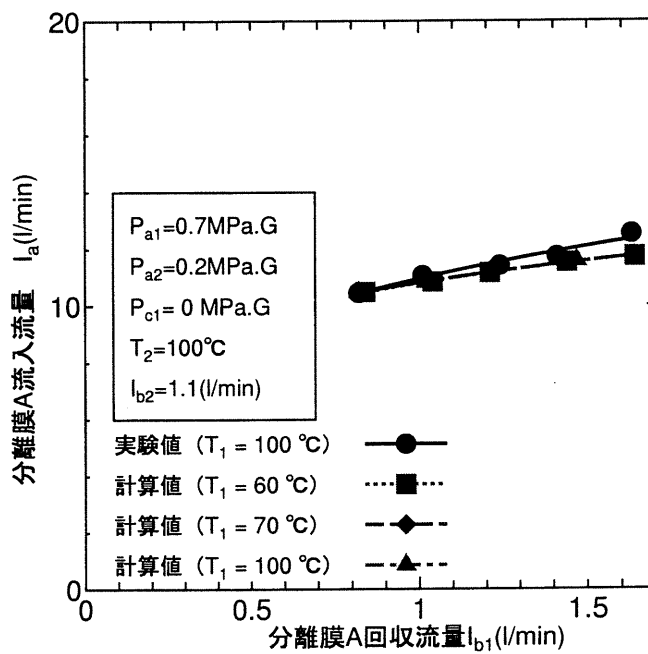


図 4: 流入流量 I_a に対する実験値と計算値の比較

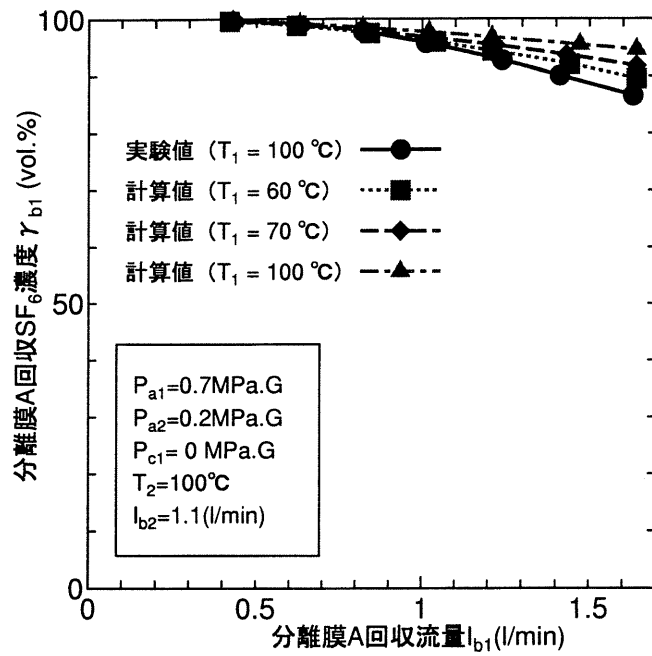


図 5: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する実験値と計算値の比較

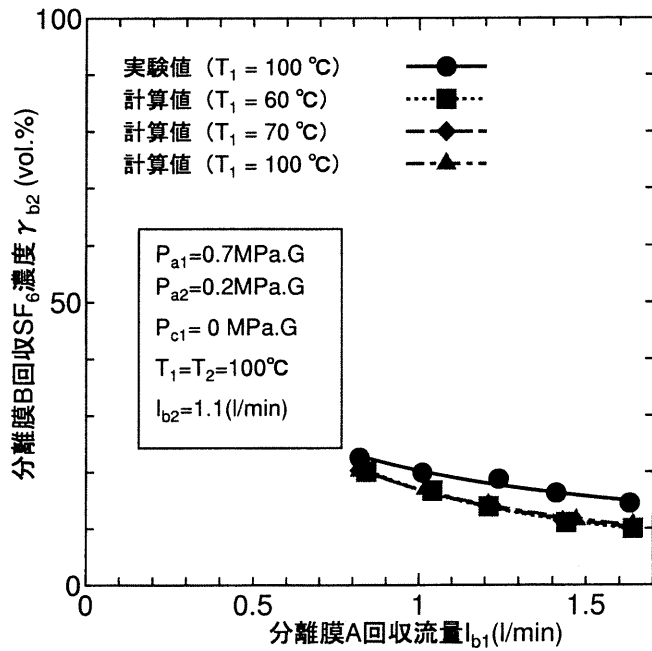


図 6: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する実験値と計算値の比較

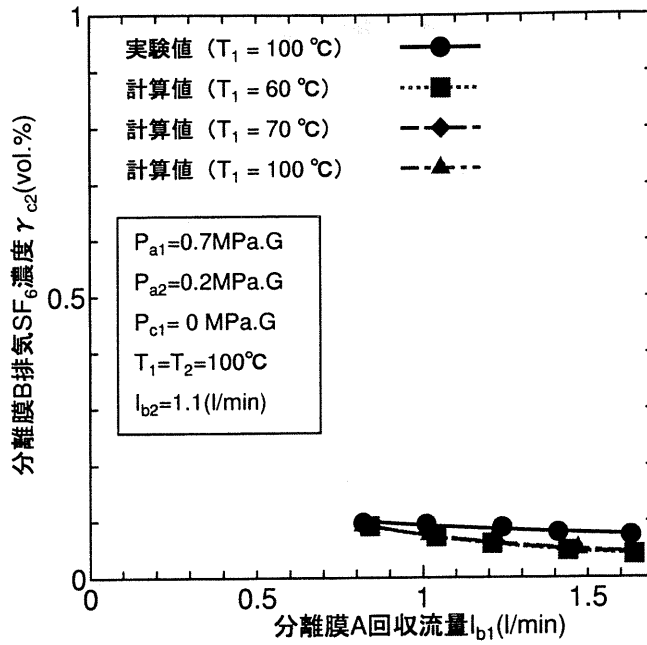


図 7: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する実験値と計算値の比較

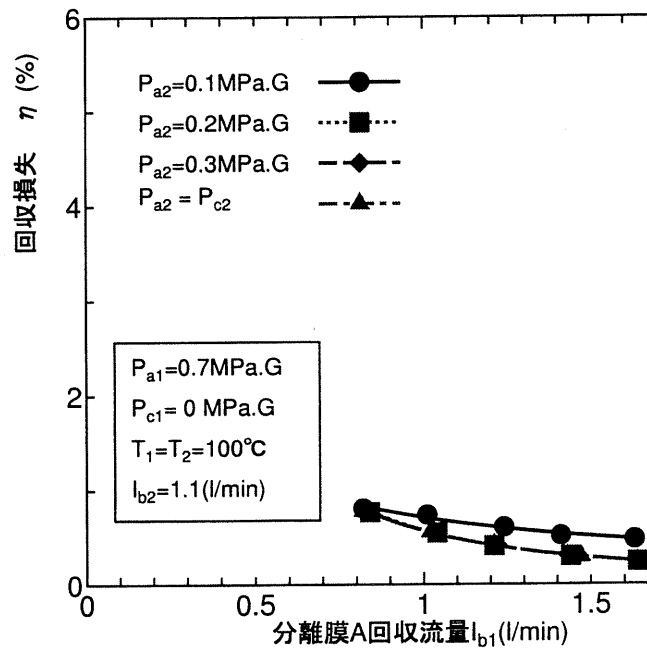


図 8: 回収損失 η に対する実験値と計算値の比較

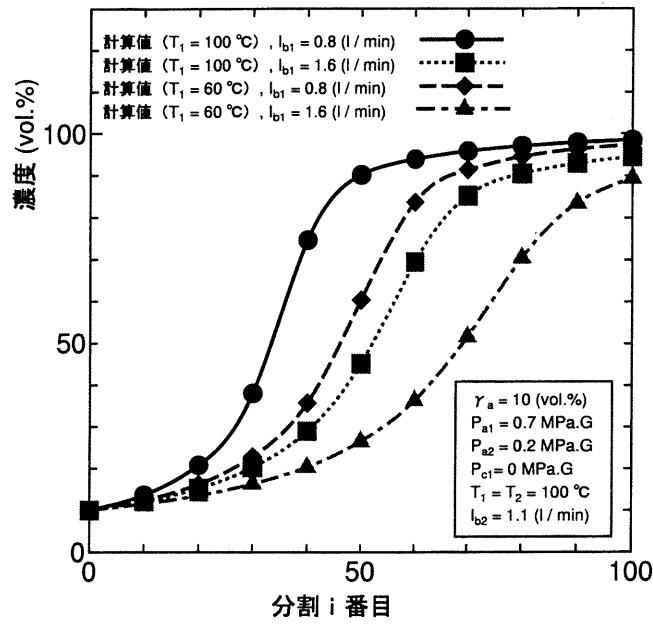


図 9: シェル内ガス濃度分布

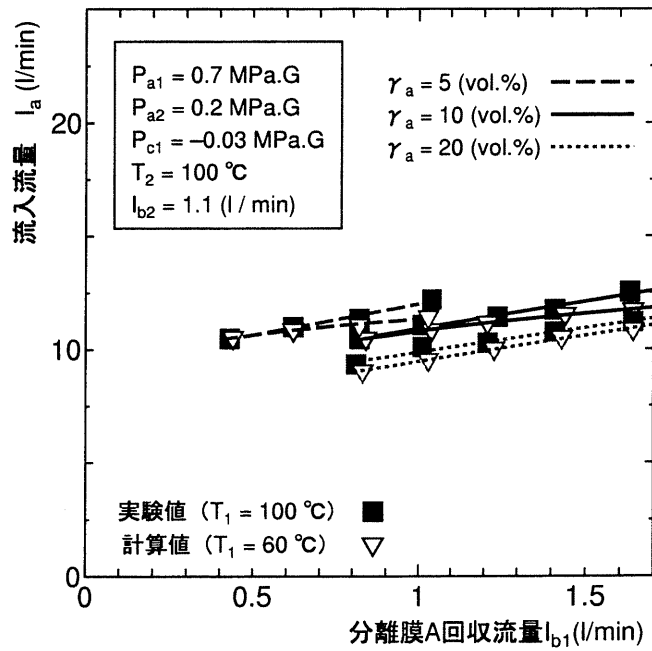


図 10: 流入流量 I_a に対する原料ガス混合比 γ_a の実験値と計算値の比較

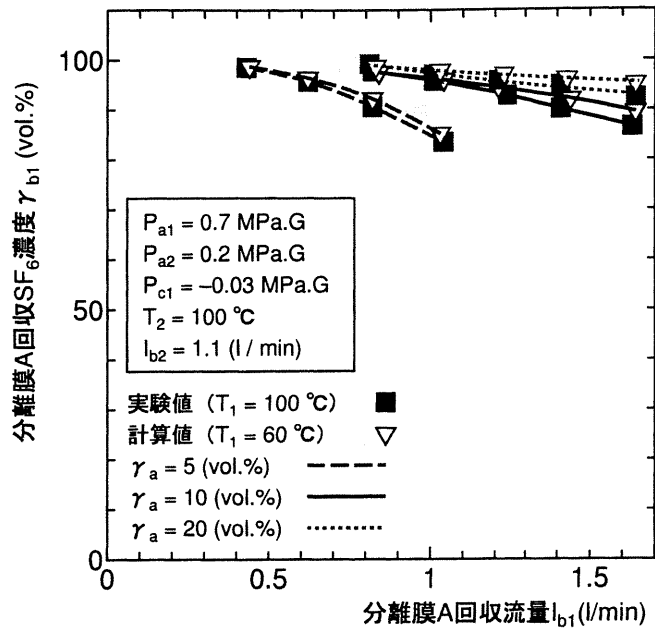


図 11: 回収ガス濃度 γ_{b1} に対する原料ガス混合比 γ_a の実験値と計算値の比較

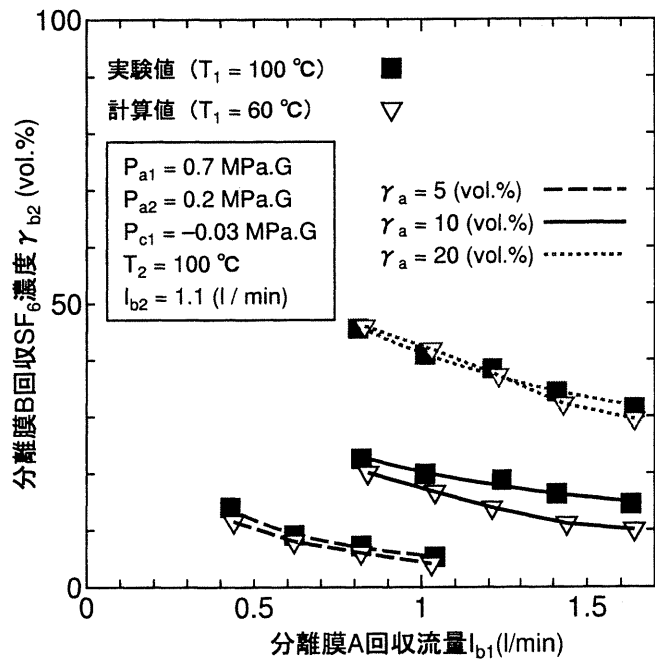


図 12: 分離膜 B の非透過ガス濃度 γ_{b2} に対する実験値と計算値の比較

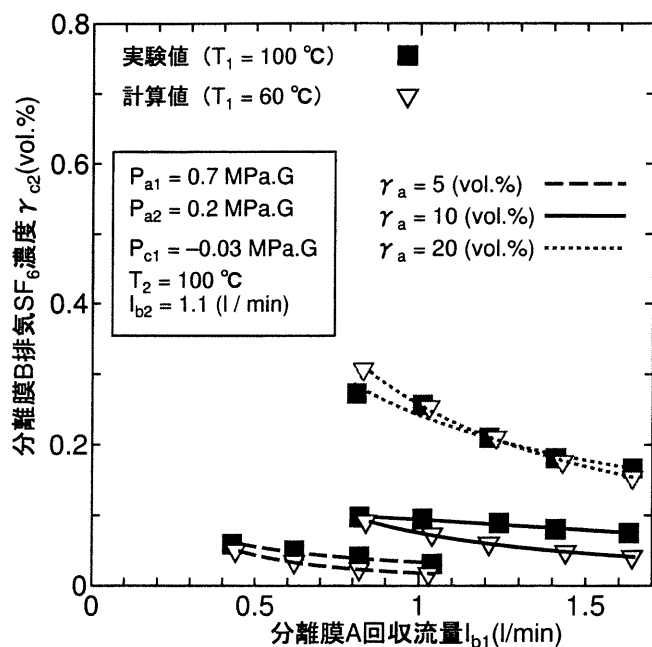


図 13: 分離膜 B の排気ガス濃度 γ_{c2} に対する原料ガス混合比 γ_a の実験値と計算値の比較

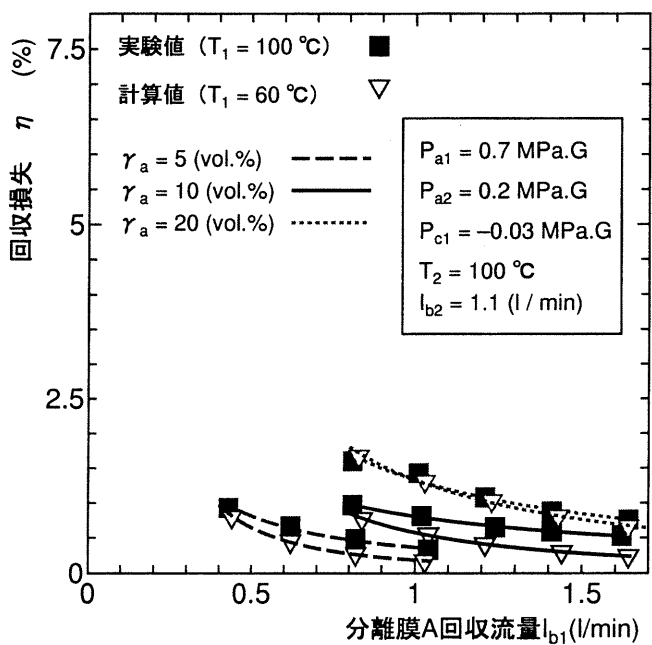


図 14: 回収損失 η に対する原料ガス混合比 γ_a の実験値と計算値の比較

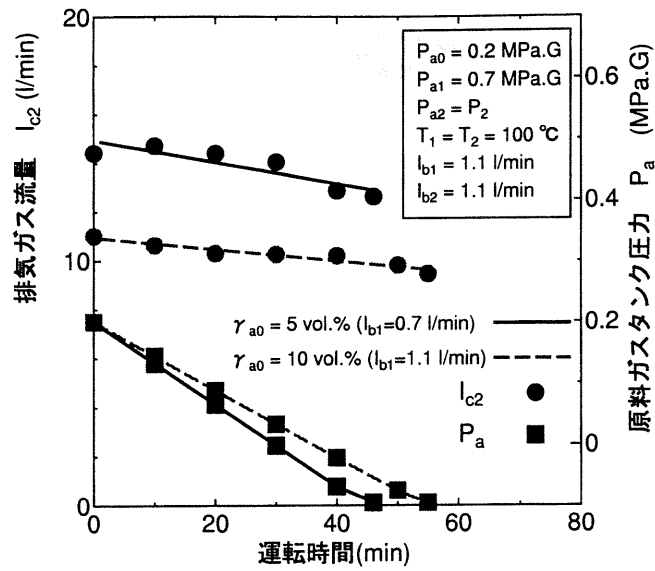


図 1: 原料ガスタンク圧力 P_a 、分離膜 B の排気ガス流量 I_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} の影響)

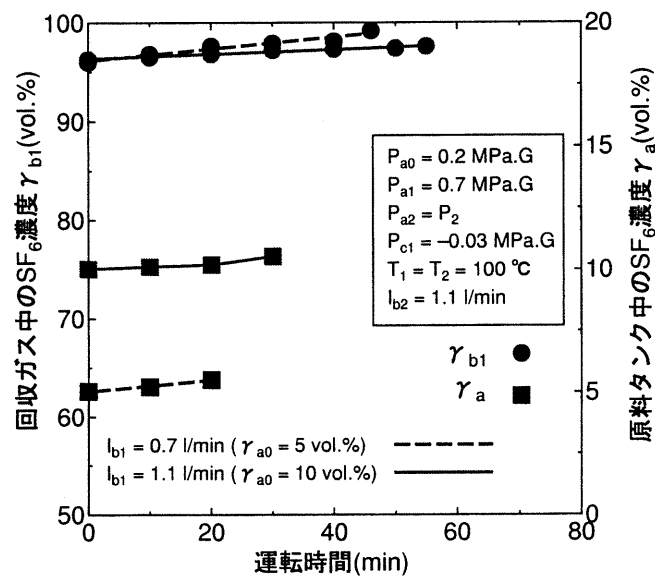


図 2: 原料タンク中の SF_6 濃度 γ_a 、回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} の影響)

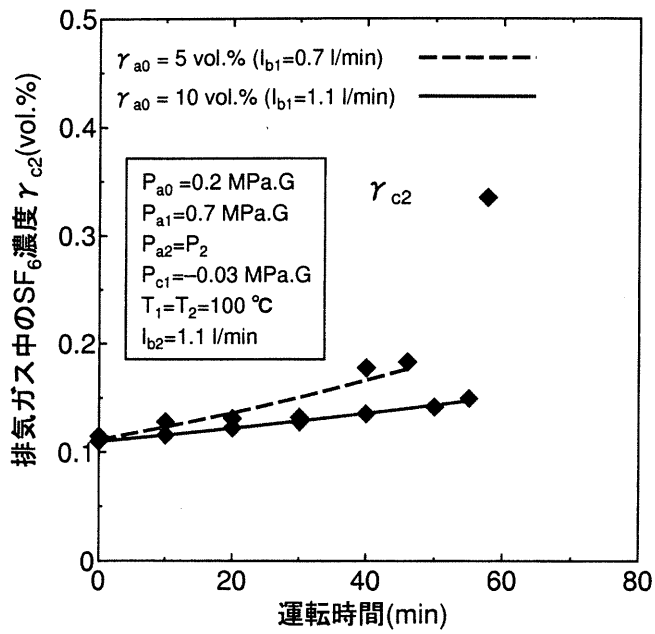


図 3: 分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} の影響)

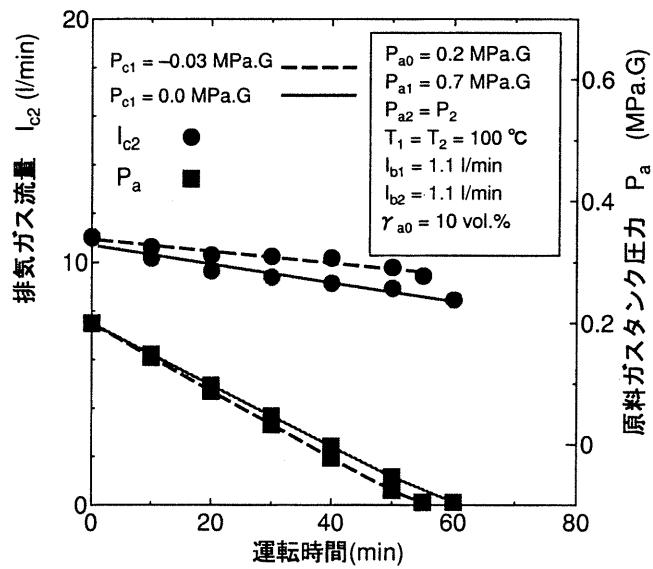


図 4: 原料ガスタンク圧力 P_a 、分離膜 B の排気ガス流量 I_{c2} の時間変化 (分離膜 A とコンプレッサーの C2 間の圧力 P_{c1} の影響)

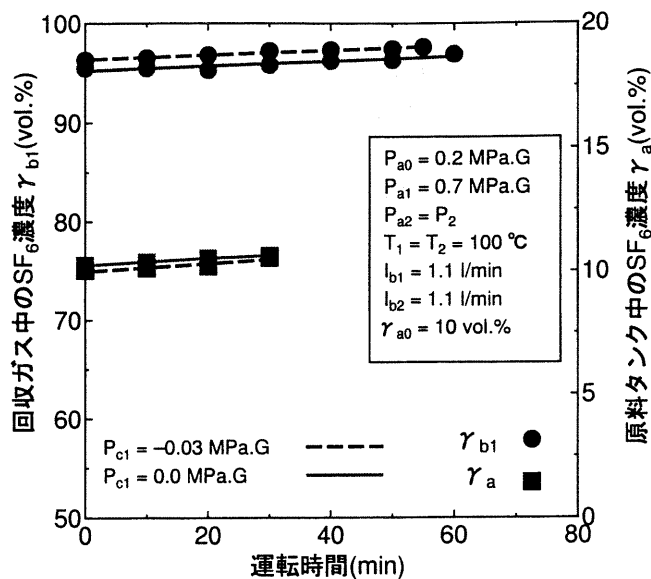


図 5: 原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a 、回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} の時間変化 (分離膜 A とコンプレッサーの C2 間の圧力 P_{c1} の影響)

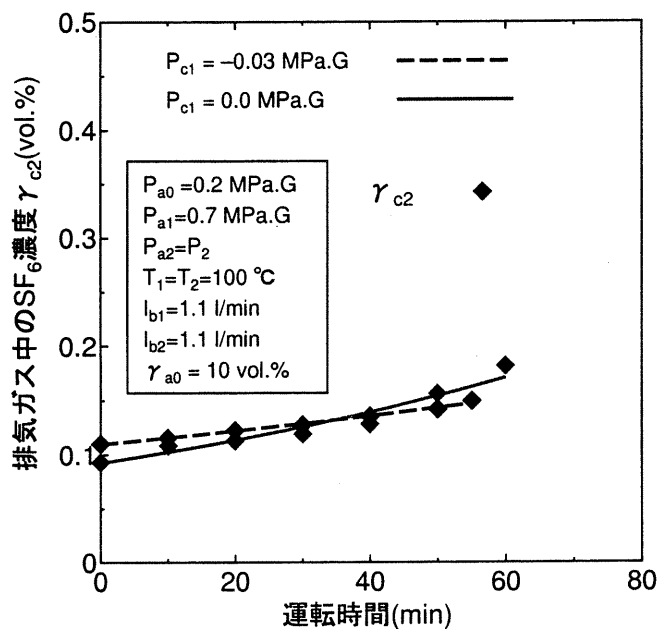


図 6: 分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化 (分離膜 A とコンプレッサーの C2 間の圧力 P_{c1} の影響)

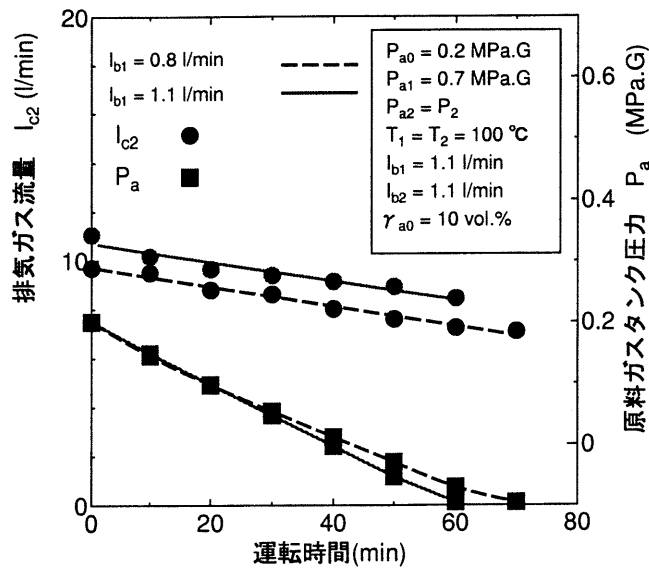


図 7: 原料ガスタンク P_a 、分離膜 B の排気ガス流量 I_{c2} の時間変化 (分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} の影響)

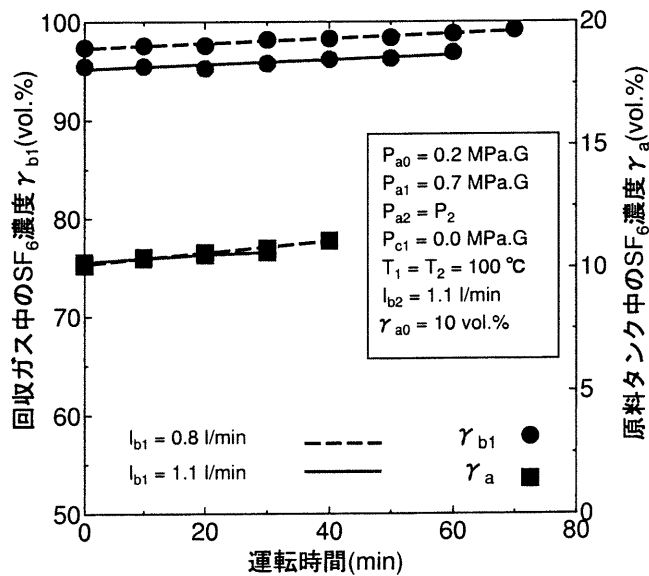


図 8: 原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a 、回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} の時間変化 (分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} の影響)

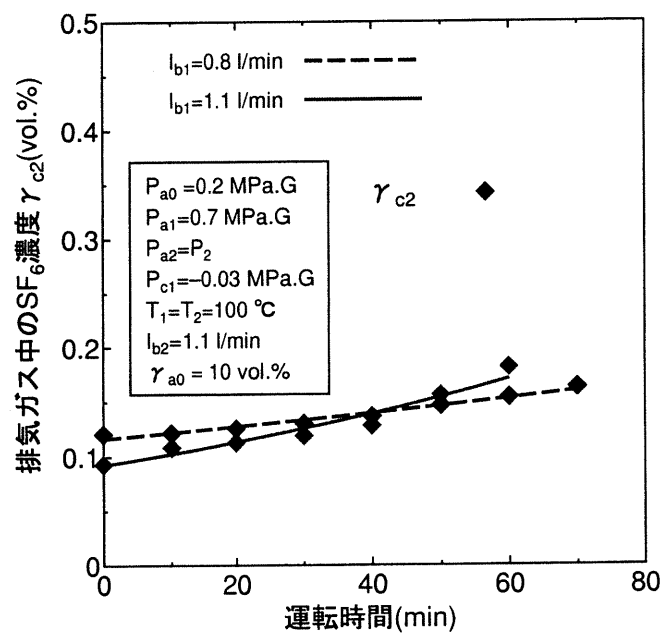


図 9: 分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化 (分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} の影響)

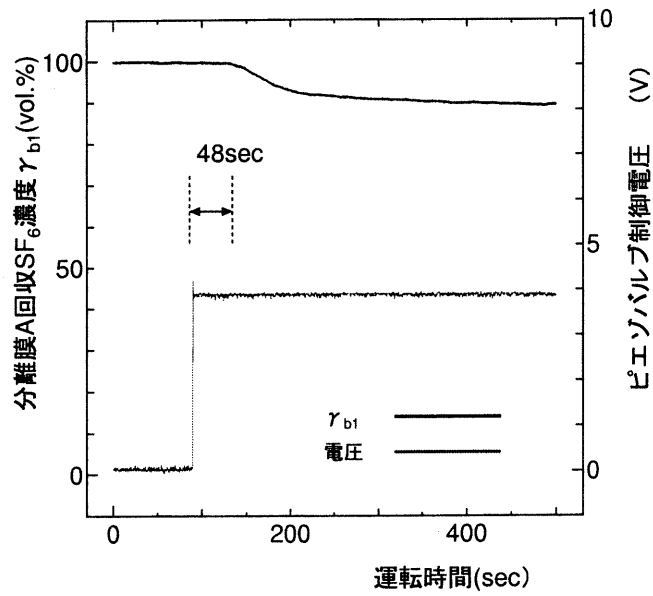


図 1: 分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} の増加に対する回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} の時間応答

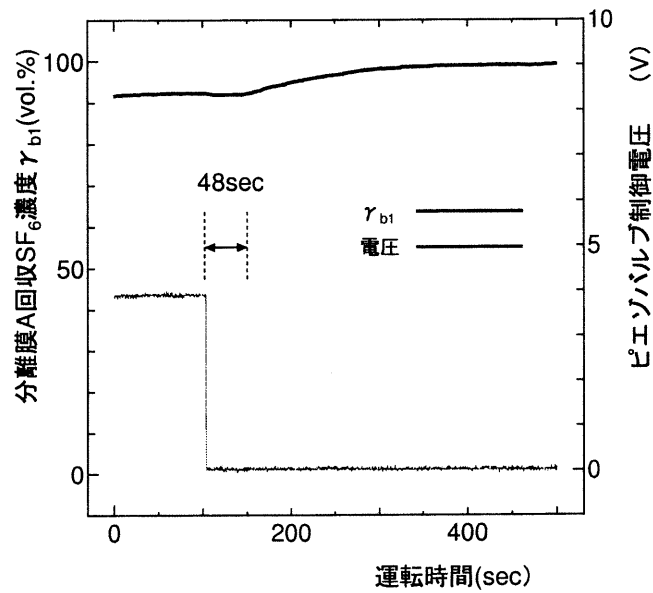


図 2: 分離膜 A の回収ガス流量 I_{b1} の減少に対する回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} の時間応答

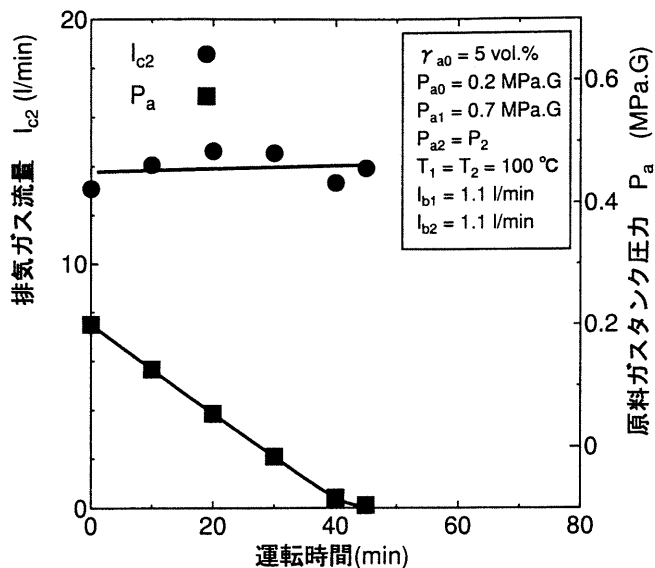


図 3: 原料ガスタンク圧力 P_a 、分離膜 B の排気ガス流量 I_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} の影響)

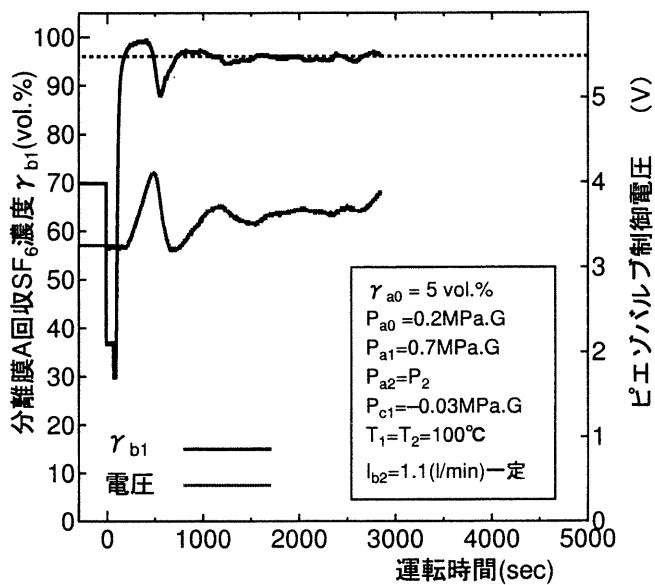


図 4: 回収ガス中の SF_6 濃度 γ_{b1} 、ピエゾバルブの制御電圧の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF_6 濃度 γ_{a0} の影響)

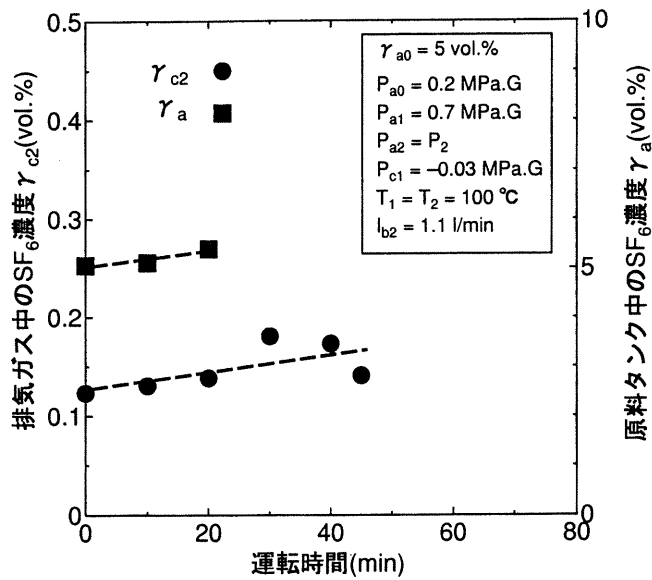


図 5: 原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a 、分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} の影響)

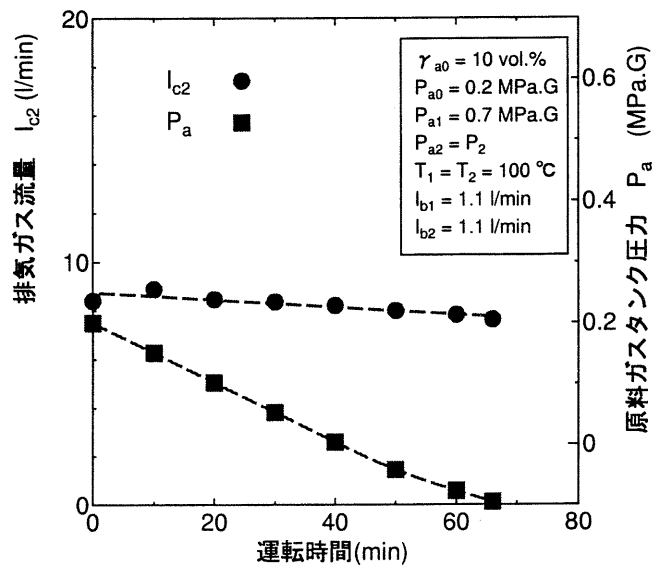


図 6: 原料ガスタンク圧力 P_a 、分離膜 B の排気ガス流量 I_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} の影響)

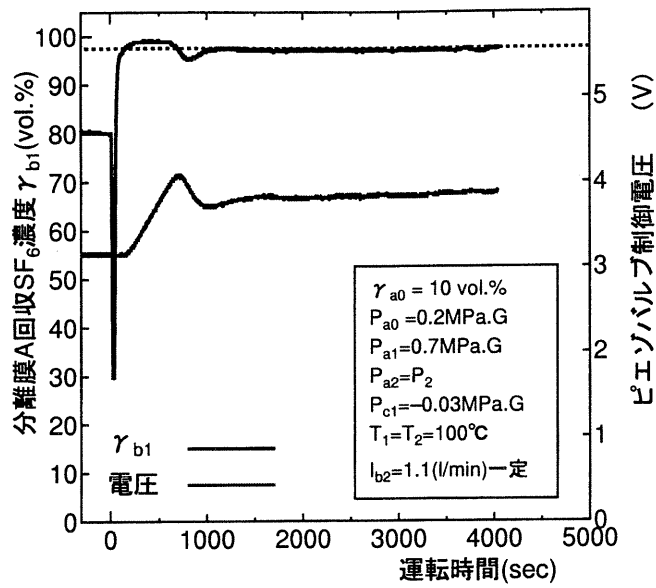


図 7: 回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} 、ピエゾバルブの制御電圧の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} の影響)

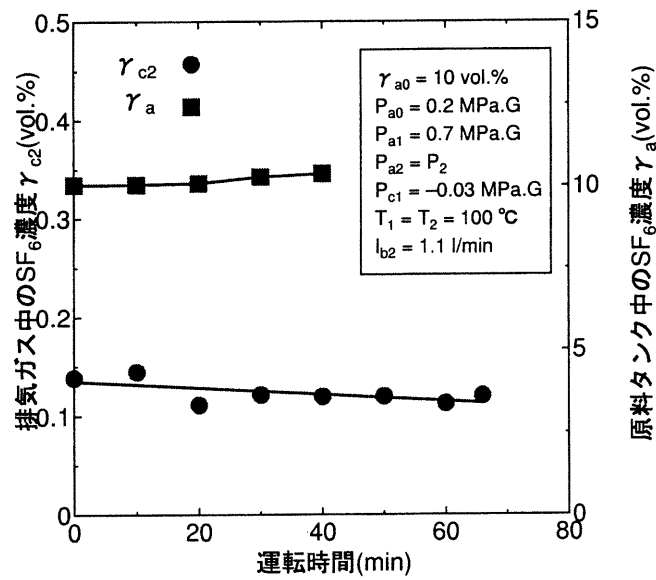


図 8: 原料タンク中の SF₆ 濃度 γ_a 、分離膜 B の排気ガス中の SF₆ 濃度 γ_{c2} の時間変化 (原料ガスタンク中の初期 SF₆ 濃度 γ_{a0} の影響)

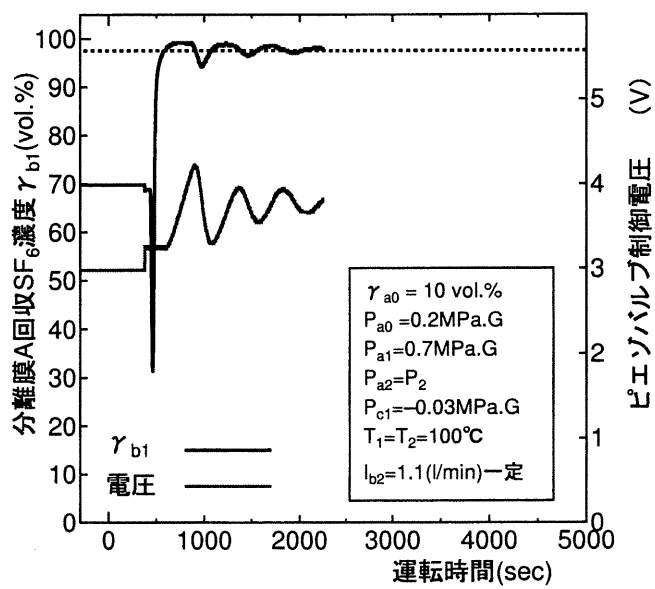


図 9: 回収ガス中の SF₆ 濃度 γ_{b1} 、ピエゾバルブの制御電圧の時間変化