窒素酸化物の計測法と排出実態*

畔 津 昭 彦**

Measurement Methods and Emission Characteristics of Nitrogen Oxides

By Akihiko Azetsu

This paper introduces the results of recent activities of the Marine Air Pollution committee concerning the emissions of NO_x and Nitrous Oxides, N₂O, from marine diesel engines. The committee obtained the NO_x emission data from more than 200 engines under operation for main engine or generator, and proposed the equations for estimating the amount of NO_x emission by analyzing these data statistically. The committee also investigated the measurement methods of N₂O and examined the characteristics of N₂O emission from marine diesel engines by experiments and chemical kinetic calculations.

1. はじめに

燃焼系から排出される窒素酸化物としては、NO (一酸化窒素)、NO₂ (二酸化窒素)、N₂O (亜酸化窒素) 等が知られている。中でもエンジン等の高温の燃焼系から排出されるものは、NOが主体であり、これが大気中でNO₂に変換されるものと言われている。NO₂は毒性の高い成分であるために、国内の環境規制においても、大気中のNO₂の濃度値が指定されており、大都市を中心にモニタリングサイトが設置されている。上記のようにNO₂の主原因の一つとして燃焼系からのNO排出が挙げられているため、エンジン分野においても、自動車、陸上用を中心として、厳しいNO_x規制が実施されている。なお、近年船用分野においても、国際海事機構(IMO)における討議結果を踏まえて、船舶からのNO_x排出量についての規制が制定されている。

一方N₂Oは、いわゆるグリーンハウスガスの一つであり、その地球温暖化能はCO₂の300倍程度に達す

るものとされている。また大気中での寿命が100～200年という安定な物質であるために、発生したN₂Oは成層圏にまで運ばれ、光分解や酸素原子との反応によりNOを生成し、オゾン層破壊にも大きな影響が有ると考えられている。近年の環境問題から、燃焼系からのN₂O排出量削減が必要とされているものの、船用ディーゼル機関からの排出状況に関してはまだ実測例が少なく、不明な点が多いのが現状である。

このような背景を踏まえ、MAP(船舶大気汚染抑制検討委員会)では下記に示すような窒素酸化物関連の調査研究を進めてきた。

1. NO_x削減手法の調査(H4～H6, H9)
2. NO_x測定手法とその問題点(H7～H8)
(原理,実船計測,負荷変動,燃料性状の影響等)
3. 船舶からのNO_x排出量推定式(H10)
4. 船舶からのN₂O排出実態(H9～)

これらの調査項目の中で、1についてはMAPの成果報告会(1995.5)で、また2については学会誌⁽¹⁾で紹介されている。3及び4については、その概要がICMES2000⁽²⁾において紹介されているが、本稿ではその内容を中心に、最近の調査・検討結果⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾を含めて紹介する。

*原稿受付 平成13年10月25日

**正会員 東京大学(文京区本郷7-3-1)

2. 船舶からのNOx排出量推定式の検討

船舶からの排気ガスが沿岸域に及ぼす影響等を検討する場合、例えば船用ディーゼル機関から排出されるNOx, SOx等の総量を見積もる必要が有る。このような目的でNOxの総排出量を計算する場合に広く用いられているのは、「窒素酸化物総量規制マニュアル」(環境庁)の、NOx排出量推定式である。

$$N = 1.49 * P^{1.14} * 10^{-3} \quad (1)$$

N: NOx排出量 (Nm³/h)

P: 定格エンジン出力 (PS)

しかしこの式の基になっているエンジンデータは80年代初頭に得られたものであり、現状の排出状況と異なっている可能性がある。そこでMAPでは最近のエンジンデータを基に、推定式の見直しについて検討した⁽²⁾⁽³⁾。

2.1 全負荷時のNOx排出量 MAPの各委員の協力により、現在も主機あるいは補機(発電用)として稼働中の、200台以上の船用ディーゼル機関のNOx排出量に関する実験データを入手し、解析の対象とした。内訳は、主機用2サイクル機関109台、補機あるいは主機用の4サイクル機関99台であり、ほとんどのデータは、A重油を燃料として陸上試運転時に得られたものである。

全負荷時のNOx排出率のデータを、IMOのNOx規制値と共に示したのが、図1である。規制はモード運転時の排出率であるために、目安程度の比較では有るが、多くの新型エンジンは規制のカーブを下回っていることが分る。

全体的な傾向を見るために、全負荷時のNOx排出量をエンジン出力に対して示したものが図2である。

図1 NOx排出率vs回転数

図2 全負荷時のNOx排出量

なお実線は、データを最小二乗近似したものであるが、大型の低速2サイクル機関から小型4サイクル機関まで、ひとつの式で良く表現できる点が特徴的である。なお破線は従来の推定式(式(1))を示しているが、ほとんど差が見られない点が注目される。

2.2 部分負荷時のNOx排出量 相当数のエンジンについては、部分負荷時のNOx排出量に関するデータも得られた。各負荷毎に示したものが図3～5である。破線は、各負荷のデータを最小二乗近似したもので、また実線は全負荷時の式を示している。なお、部分負荷時のデータは、主機については船用特性(2サイクル及び4サイクルの一部)また補機については発電機特性(4サイクルの大部分)で測定されたものである。

図より分るように、部分負荷時のNOx排出特性は全負荷時とは少し異なっている。75%負荷時には勾配が急で、低速2サイクル機関の排出量が全負荷時の式で計算される値よりも高めになっているのに対し、50%負荷時には逆に勾配が緩やかになり、4サイクル機関の排出量がやや高めの値を示している。なお25%負荷時には、勾配がさらに緩やかになり、4サイクル機関のデータが全負荷時の直線の上側へとシフトすると共に、ややばらつきも大きくなる点の特徴的である。

部分負荷時の排出特性をより詳細に検討するために、部分負荷時のNOx排出量を全負荷時の排出量に対する比率で表したものの(相対NOx)を、定格出力

図3 75%負荷時のNOx排出量

図4 50%負荷時のNOx排出量

図5 25%負荷時のNOx排出量

に対して示したものが図6～8である。75%負荷時は他に比べてばらつきが比較的小さく、また大出力側(2サイクル機関)で0.75よりもやや高くなっている。50%及び25%の負荷では、データのばらつきがやや大きくなるものの、低出力側の、特に船用特性の4サイクル機関において高い値を示している。これらの結果から判断すると、4サイクル機関には低負荷時・低回転側でNOx排出量が高くなるという特性が有るものと判断される。なお参考までに、全負荷及び部分負荷におけるNOx排出量を、排出率の形式で表したものを図9～12に示す。

図13は海上運転時(燃料はC重油)のNOx排出量のデータを示したものである。陸上運転(燃料はA重油)の全負荷時の式と比較して、高めの排出量にな

図6 相対NOx値(75%負荷)

図7 相対NOx値(50%負荷)

図8 相対NOx値(25%負荷)

図11 NOx排出率(50%負荷)

図9 NOx排出率(全負荷)

図12 NOx排出率(25%負荷)

図10 NOx排出率(75%負荷)

図13 海上運転時のNOx排出量(C重油)

っていることが分る。この原因としては、燃料の差、雰囲気条件の差などが考えられるが、今後さらに検討を進めていく必要が有るものと考えている。

2.3 NO_x排出量推定式 前節までの検討で得られた推定式をまとめると、以下のようになる。

$$\begin{aligned} 100\% \text{ Load: } & N=1.42 * P^{1.15} * 10^{-3} \\ 75\% \text{ Load: } & N=1.26 * P^{1.18} * 10^{-3} \\ 50\% \text{ Load: } & N=1.98 * P^{1.12} * 10^{-3} \\ 25\% \text{ Load: } & N=3.13 * P^{1.08} * 10^{-3} \end{aligned}$$

但し、

N: NO_x排出量 (Nm³/h)

P: エンジン出力 (PS)

なお全負荷時の式が従来の式とほぼ同じになった点が注目される。ただ今回調査の対象としたエンジンは、現在も稼動中とは言え、必ずしも最新式のものだけでは無い。環境問題が注目され、NO_x対策が施されたエンジンが開発されるようになったのは比較的最近である事を考えると、それらのデータはばらつきの中の低排出量側に集まっているものと推定される。前述の、海上運転時と陸上運転時の差の検討と共に、今後も継続的にデータ収集を進めていく必要が有るものと思われる。

3. 船舶からの亜酸化窒素 (N₂O) 排出実態

前述のように、亜酸化窒素 N₂O はいわゆるグリーンハウスガスであり、燃焼系からの N₂O 排出量削減が必要とされている。IPCC (気候変動に関する政府間パネル) においては、温室効果ガスの国家目録を作成する事とされているが、その中には N₂O も含まれている。総排出量を算定するための指針として、1994 年の IPCC 総会において、「温室効果ガス国家目録に関する指針」(IPCC ガイドライン) が策定され、その後 1996 年に一部改正が行われ、現在も利用されている。このガイドラインの中で、船舶から排出される N₂O の排出係数としては、消費した燃料の低位発熱量を基準として、0.002g/MJ がデフォルト値として提示されている。わが国が政令で定めている排出係数は、燃料種類毎に、73.19g/kl (軽油)、73.98 g/kl (A 重油)、76.37g/kl (B 重油)、77.96g/kl (C 重油) であるが、これは前記の IPCC ガイドラインのデフォルト値を、各燃料毎の低位発熱量で換算しただけのものであり、燃料性状が N₂O の排出に与える影響を考慮したもので

はない事が問題視されている。また実測データの少なから、IPCC ガイドラインのデフォルト値自身の信頼性も問題である。

船用ディーゼル機関の燃焼の特徴は、C 重油等の N 分、S 分を比較的多く含む燃料を使用する点にあるが、N 分は燃焼の中間生成物として多くの N₂O を発生すること、S 分から生成される SO₂ は、低温において NO、水と反応して N₂O を生成する原因となることが問題となる。このような観点から本調査研究では、下記の項目について検討を進めてきた。

- 1) N 分 (Fuel-N) が高温場における N₂O 生成に及ぼす影響に関する反応動力学的検討^{(2) (3)}
 - 2) 船用ディーゼル機関の排ガスに対する N₂O 計測に関する問題点の調査^{(4) (5)}
 - 3) S 分等の燃料性状が、船用ディーゼル機関からの N₂O 排出に及ぼす影響の実験的検討^{(4) (5)}
- 以下では、各項目について簡単に紹介する。

3.1 Fuel-N が N₂O 生成に及ぼす影響 化石燃料の燃焼においては、石炭燃焼、流動層燃焼等、比較的低温での燃焼系において N₂O の排出量が多いことが知られており、さらにアンモニア等を用いた排ガス脱硝時の排出可能性も指摘されている。またガソリン乗用車では、三元触媒劣化時の N₂O 排出の可能性も問題視されている。

燃焼時における N₂O の生成・分解機構は比較的良く理解されており、以下のようなメカニズムが提案されている。

Fuel-N が存在する場合や燃料が過濃な領域では、このような条件で生成される NH、NCO を介し、以下の反応が主体となって N₂O が生成される。

一方、希薄、低温、高压などの条件では、

の反応が重要になる。

高温場では一般に N₂O の寿命は短く、この場合の消滅反応は

が支配的とされおり、さらに

によっても N₂O が消費される。これらを含めた生成・消滅反応の競合で最終的な N₂O 排出量が決定される。

この反応モデルは、従来の定常燃焼系の実験結果を比較的良く説明できることが明らかにされている。その検討の結果では、fuel-N存在時には反応過程の中間体として多量の N_2O が生成されるものの、その消滅は早く、最終的な N_2O 排出量は少ないことが報告されている⁽⁶⁾。しかし船用のディーゼルエンジン等が経験するような高温・高圧条件に対する検討は見当たらず、fuel-Nから生成された N_2O が十分に分解されずに、排出される可能性も否定できない。

そこで船用ディーゼル機関から排出される N_2O を検討するための第1段階として、窒素分を含む燃料が燃焼反応する際の N_2O の生成・消滅過程を、温度・圧力等をパラメータとして反応動学的に検討した。燃料としては燃焼の素反応が比較的良く分かっている CH_4 を採用し、また燃料中の窒素分は NH_3 を燃料に添加することで代用した。反応計算では、C, H, O, Nの4元素を含む53成分に対して234の素反応式

を考慮した反応スキーム⁽⁷⁾を採用し、混合気が、圧力・温度一定の条件でどのように変化していくかを検討した。

N_2O 生成・分解過程の典型例として、 NH_3 の添加率の影響を図14に示す。 NH_3 の添加率は、反応の初期及び後期と最終的生成量には大きな影響を及ぼさず、ピーク濃度のみが異なることが分かる。この図のように、 N_2O の生成・分解過程は、 N_2O のピーク濃度と、生成・分解の速さすなわちそれぞれの特性時間であらわすことができる。計算結果を基に、これらを定量的にまとめたものを図15～図17に示す。

図15は NH_3 の添加率が N_2O のピーク濃度に及ぼす影響を示している。圧力・温度により値は大きく異なるが、添加率の増大に伴い、ピーク濃度が高くなっていく様子が現れている。なおピーク濃度の絶対値は、添加率5%で200ppm近くに達するが、添加率1%では20ppm以下となる。

図14 N_2O 濃度に及ぼす NH_3 添加率の影響 (2000K, 1atm, $\phi=0.8$)

図16 N_2O 生成の特性時間($\text{NH}_3=5\%$, $\phi=0.8$)

図15 NH_3 添加率vsピーク濃度 ($\phi=0.8$)

図17 N_2O 分解の特性時間($\text{NH}_3=5\%$, $\phi=0.8$)

反応開始から N_2O 濃度がピークとなるまでの時間を、生成の特性時間として整理したものが図16である。高温、高圧になるに連れて、約1ms(1500K, 1atm)から0.2 μs (2500K, 100atm)へと急激に短縮する傾向が現れている。なお今回の計算範囲内では最長でも1ms程度であり、十分に生成は早いものと考えられる。

N_2O 濃度が、ピークからその1/10に減少するまでの時間を分解の特性時間と考え、整理したものを図17に示す。温度が1750K以上では0.1ms以内に分解するのにに対し、1500Kの高圧側(5atm以上)では1ms以上に長期化しており、この間の温度で大幅に変化する様子が得られている。なお最大でも2ms以下であり、分解も十分に早いものとみなせる。

これらの検討から判断すると、燃料中のN分(Fuel-N)は、反応の中間生成物としての N_2O を多量に生成するものの、生成・分解の特性時間は数ms以下であり、またエンジンの回転数、燃料中のN分の量を考慮すると、燃焼に起因した N_2O の排出量は小さいものと推定される。

3.2 N_2O 計測に関する問題点 亜酸化窒素
 N_2O の主な計測手法としては、

- 1) ガスクロマトグラフ法
- 2) 赤外線吸収法(NDIR法及びガス相関法)
- 3) フーリエ変換赤外分光光度法(FTIR法)
- 4) チューナブルダイオードレーザ吸収分光法(TDLAS法)

などがある。

1)は一般的なガス分析に多用される方法であり、成分の分離、測定の分解能等に優れた方法であるが、バッチ処理となるために、連続計測が不可能である。一方2)～4)はいずれも N_2O が赤外光を吸収することを原理とした測定手法であり、光源、検出器等の種類によって分類されている。

赤外線吸収法は、 N_2O が4.0 μm 、4.5 μm 、7.8 μm などに強い吸収帯を持つ事を利用する方法で、装置が比較的簡便なため多用されている。しかし後述するように、吸収帯の近い他の成分も多く、微量濃度の測定では、これらの共存ガスによる干渉影響の補正が必要となる。

FTIR法は、分光器により選別された線幅の狭い赤外光を測定ガスに照射し、また照射する波長をスキャンすることにより、比較的広い波長範囲における吸

収スペクトルを求め、多成分の濃度を同時定量するものである。吸収波長帯の近い共存ガス成分も同時に定量化できるため、赤外線分析法で問題となる補正も、より高精度にかつ自動的に実施でき、計測精度の高い手法である。

TDLAS法は、赤外発振する波長可変なダイオードレーザを光源とし、 N_2O による赤外光の吸収を測定する方法である。線幅が非常に狭いレーザ光の特徴を利用して、 N_2O の吸収波長の中から共存ガスが吸収しない波長を選択することも可能になるため、共存ガスによる干渉誤差が原理的には発生しない。また検出分解能も高いなどの優れた特質を持つ計測手法であるが、レーザ・検出系が高価なこと等により、まだあまり普及していない。

なお、C重油など、S分、N分を含む燃料を使用した船用ディーゼル機関の排ガス測定では、ガスクロマトグラフィ法、赤外線吸収法等を採用する際にいくつか留意すべき点がある。以下ではこれらについて紹介する。

1) 人為的に生成される N_2O

ガスクロで計測する前に、サンプリングしてコンテナ中に保持している間に、排ガス中の SO_x 、 NO_x 、 H_2O が反応して副次的・人為的に N_2O が生成されることが明らかにされている⁽⁸⁾。これは、まず排ガス中の NO と O_2 が反応して NO_2 が生成されることが出発点であり、この NO_2 と SO_2 が水(エアロゾル)中に溶け込み、その後の液相での複雑な反応を経て N_2O にいたるため、排ガス中の NO 、 O_2 、 SO_2 濃度と水の存在(湿度)に大きく影響を受ける。いずれにせよ計測においては人為的 N_2O を排除することが重要で、水分や SO_2 の除去が必要となる。 NaOH 水溶液による SO_2 の除去、または5酸化リン P_2O_5 溶液による水分の十分な除去により、人為的 N_2O を押さえることができることが報告されている。

2) 赤外線吸収法における共存ガスの干渉影響

エンジン排ガスの中で赤外領域に吸収帯を持つ主要な成分として、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 があげられ、これらの中のいくつかの測定にも赤外線吸収法が使用されている。

N_2O の吸収帯に対する各ガスの干渉影響としては、4.5 μm を利用した吸収計測では、 CO_2 及び CO が干渉影響を与え、7.8 μm では NO_2 、 SO_2 の干渉影響が強いことが報告されている⁽⁹⁾。使用する測定系の波長分解能にもよるが、7.8 μm の測定では NO_2 ：

125ppmが N_2O ：20ppmの、また SO_2 ：5000ppmが N_2O ：10ppmの偽信号を与えるとの例も有る。通常は $7.8\mu\text{m}$ の吸収帯が利用されているものと考えられるが、これは排ガス中の CO_2 及び CO の除去は難しいためである。なお NO_2 は硫酸ナトリウム溶液で、また SO_2 は炭酸ナトリウム溶液で、それぞれ排ガス中の N_2O に影響を与えずに除去することが可能であるとの報告が出されており、留意が必要と考えられる。

3.3 燃料性状が N_2O 排出に及ぼす影響

4サイクル船用ディーゼル機関からの排ガス中に N_2O が数ppm～数十ppmのオーダーで含まれているとの報告⁽¹⁰⁾もあるが、実測データはまだ非常に少ないのが現状である。このような背景からMAPにおいても、海上技術安全研究所を中心に、また同一の計測器(赤外吸収：ガス相関法式)を使って、さらに神戸商船大学、東京商船大学においても、船用ディーゼル機関からの N_2O 排出量計測が進められている。その成果をいくつか紹介したのが、図18及び19である。

図18は4サイクル船用高速機関($\phi 112 \times 110$, 単気筒)のデータで、軽油(L-oil), 軽油に硫黄系有機化合物(DBDS)を加えて硫黄濃度を調整したもの(D1～D3：それぞれS分, 0.27, 0.50, 0.73mass%), 及び2種のA重油(A1：S分0.08%, A2：同0.65%)を用いて、燃料中のS分等、燃料性状の影響を検討したものである。一方図19は同様の4サイクル船用高速機関($\phi 110 \times 106$, 単気筒)のデータで、軽油をベースにDBDSをより高濃度に混合した実験結果である。全般的にS分濃度の増加と共に N_2O の測定値が大きくなる傾向があることが分る。ただS分濃度の影響は、他の燃料性状、回転数・負荷などの機関運転条件によって変化する様子も現れており(図18), まだ明確な結論を得るには到っていない。また、これらのデータは、共存ガスによる干渉影響の補正をまだ行っていない点に留意する必要がある。

同計測器における共存ガスの干渉影響を調査した結果を表1に示す。 NO 、 CO_2 に正の干渉影響があることが注目される。測定対象が高濃度であれば問題にならない程度の誤差であるが、図18にあるように、軽油、A重油を使用して4～6ppmの測定値であり、干渉影響の補正が必須となる。なお図18, 19の単位を、前述のIPCCのガイドラインと同様の形式に換算すると、概略 $0.004 \sim 0.01\text{g/MJ}$ 以上に相当する。従来考えられていた値の2～5倍以上の値であり、船舶から

図18 船用ディーゼル機関の N_2O の排出特性

図19 船用ディーゼル機関の N_2O の排出特性

表1 N_2O 計における共存ガスの干渉影響の例

		干渉効果
NO	(1000ppm 当たり)	1.4 (ppm)
CO_2	(10% 当たり)	1.2 (ppm)
CO	(1000ppm 当たり)	-1.7 (ppm)
SO_2	(100ppm 当たり)	-0.18 (ppm)

CO_2 、 CO の値は分析計仕様書より

の総排出 N_2O 量を見積もる上で大きな問題である。 NO_2 等の、まだ干渉影響を調査していない成分の検討を進め、補正を行った上で、より正確な排出量を把握する必要があるものと考えている。

5. おわりに

以上、ここ数年間にMAPで調査を進めてきた、窒素酸化物に関する検討結果を紹介した。主要な成果は、船用ディーゼル機関からの NO_x 排出量に関するデータベースの構築と、従来ほとんど測定例が無かった N_2O の排出状況についてデータが得られ出した

事である。多くのメーカからのデータ収集や、複数の研究機関で同一の計測器を使った実験など、これらは幅広い人員構成の学会の研究委員会ならではの産物と考えている。環境保全のために規制が検討されているが、その前に学会等の中立的な立場で、現状をしっかりと把握する事の重要性を痛感している。

なおNO_x排出量に関しては、NKで取りまとめられたデータを、またN₂Oの実験データは、海上技術安全研究所、神戸商船大学のデータを使用させていただいた。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

1. 舶機誌，船舶大気汚染防止の動向と対応小特集号，32-6 (1997)，p.416.
2. A.Azetsu, Trans. ICMES 2000, C2 (2000).
3. 船舶排出大気汚染物質削減手法検討調査平成10年度報告書，(1999.3).
4. 船舶排出大気汚染物質削減手法検討調査平成11年度報告書，(2000.3).
5. 船舶排出大気汚染物質削減手法検討調査平成12年度報告書，(2001.3).
6. J.C.Kramlich, W.P.Linak, Prog.Energy Combust. Sci., Vol.20 (1994), p.149.
7. J.A.Miller, C.T.Bowman, Prog.Energy Combust.Sci., Vol.15 (1989), p.287.
8. L.J.Muzio, J.C.Kramlich, Geophys. Res. Lett., Vol.15 (1988), p.1369.
9. T.A.Montgomery, et.al., J. Air Pollut. Control Assoc., Vol.39 (1989), p.721.
10. 桑原・他，舶機誌，34-2 (1999)，p.94.