

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560971

研究課題名(和文) 船舶からの一酸化二窒素排出実態把握と削減手法の評価

研究課題名(英文) The grasp of nitrous oxide emission from ships and the evaluation for the reduction method.

研究代表者

林 美鶴 (Hayashi, Mitsuru)

神戸大学・内海域環境教育研究センター・准教授

研究者番号：10294258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：温室効果ガスである一酸化二窒素の船舶排ガス中濃度を航行船舶で実測し、出力に対する変動特性を明らかにした。濃度はエンジン負荷による上昇領域と安定/減少期が存在する。最高発生率(g/kWh)には出力・温度に対するピークがあり、それ以上の出力・温度では減少する。この変化特性と一酸化窒素の特性は異なる。また発生率は二酸化硫黄発生率と非常に類似な排出特性が表れたが、低空気過剰率に移動するほど発生率差は大きくなる。海水電気分解スクラバー法による窒素酸化物除去装置のN2O削減効果を検証したところ、装置通過後の濃度は18～25%低下し若干の削減が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this experimental study, the authors investigated N2O emission characteristics of an actual ship at the sea, and examined relationships between N2O and other gaseous emissions. The experimental results showed that N2O emission exhibited different characteristics compared with NO which makes up over 80 percent in NOX, and had exhaust characteristic very similar to SO2 emission. But when based on the excess air ratio, the difference between these two species increased with decreasing excess air ratio.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：船舶海洋工学

キーワード：一酸化二窒素 亜酸化窒素 温室効果ガス 船用機関 ディーゼル機関 排ガス 実測 排出削減

1. 研究開始当初の背景

N₂O (一酸化二窒素) は温室効果ガスの一種で、京都議定書以来削減対象となっている。大気中では安定で、成層圏でオゾンと反応し消滅するが、同時にオゾン層を破壊する可能性を持つ気体でもある。大気中濃度は二酸化炭素の約 1/1000 であるが、安定的な性質のため、分子あたりでは長期的な温室効果は二酸化炭素の 310 倍である。大気中濃度は年 0.2 ~ 0.3% の増加率で、産業革命以降約 8% 増加したあり、温室効果ガス放出量に占める N₂O の割合は 8% 程度で、このうち人為起源は 35% と見積もられている。排出削減策を講じる時、65% を占める自然起源を制御することは困難なため、人為起源の部分が対象となる。日本では、窒素肥料の製造過程を対象に N₂O 排出削減対策が検討され始めたが、船舶排ガスを含む他の排出源に対する対策はほとんど検討されていない。この一因は排出源毎の実体が把握されていないことにあり、船舶排ガスについても航行船での実測は行われていない。

高い熱効率を持つディーゼルエンジン機関は、1970 年代のオイルショック以降海上運送で重要な動力源としての役割を果たしている。一般に船用ディーゼルエンジンは、陸上運送動力源や産業動力源に比べ環境負荷が少ないと認識されている。しかし、極めて低質な燃料を使用していること、また船舶建造量が増加していることから、N₂O の排出源として無視することはできない。船舶からの温室効果ガス排出規制は世界海事機構により検討されている。一般に N₂O は、燃焼中の窒素分が燃焼する時に中間生成物として生成され、高温の燃焼空気では熱分解により NO に転換されるが、低温燃焼環境では N₂O として排出される。また燃料中の硫黄分により、煙突中での SO₂ の酸化、あるいは NO の還元反応によっても生成される。船用燃料は窒素・硫黄分の含有率が極めて高いため、一次反応による生成に加え二次的な反応も重要な生成経路である。ただしディーゼル機関の燃料燃焼は、予混合燃焼と拡散燃焼が同時に存在して断続的な燃焼形態を持っており、連続的な燃焼を持つボイラ等の外燃機関とは異なる。特に低質燃料油を主燃料とする船用ディーゼルエンジンについては N₂O の発生に関する研究が極めて少なく、概略的な数値しか存在しない。またエンジン負荷率に対する N₂O 発生特性の評価は、実船に於いてはなされていない。このため N₂O 発生量の数値的な解析・予測が非常に困難である。

2. 研究の目的

本研究では、より具体的且つ効率的な排出削減のために、航行中の船舶で排ガス中 N₂O 濃度を実測し、排出実体を把握した。また NO_x 除去装置を使用し N₂O 削減効果を検証した。

3. 研究の方法

(1) A 重油船での実験

実験には、神戸大学大学院海事科学研究科付属練習船「深江丸」を使用した。エンジンは 6DLM-26S(Daihatsu) はで、6 気筒、4 ストローク、直接噴射式、1100kW/720rpm(MCO, 最高連続出力)の仕様を持っており、過給機及び空気冷却器が設置されている。燃料は低硫黄 MDO(A 重油、密度:0.8461 g/cm³、動粘度(15):2.137cts、発熱量:42.8MJ/kg、硫黄:0.07% mass/mass、窒素:0.01% mass/mass)である。豊後水道で、機関の出力を Dead Slow(12.4%、常用連続出力)、Slow(14.9%)、Half(24.8%)、Full(34.8%)及び Runup(90.3%)の 5 つの負荷条件で増速実験を行い、それぞれの負荷間隔は 20 分で計測を行った。ただし、高負荷での急な負荷変動はエンジン損傷に繋がる恐れがあるため、Full から Run up へは徐々に上昇させた後、目標負荷に達した後 20 分間計測を行った。それぞれの実験においてプロペラピッチ角、舵角を一定として、エンジン負荷に及ぼす影響をできる限り少なくした。また実験中の波高は 0.3m 以下で、エンジンの負荷変動に与える影響は無視できる。

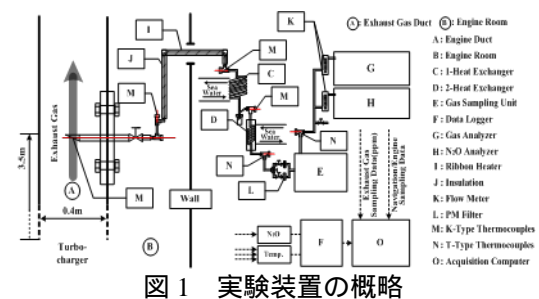


図1 実験装置の概略

図1に実験装置の概略図を示す。すべての排ガスのサンプリングは主機の過給機出口から 3.5m 付近で一つのサンプリング管により行っており、前処理装置の吸引力により採取される。排ガスの温度測定では K-type 型熱電対を使用しており、排ガス採取と同じ場所において同サンプル間隔で収録を行った。N₂O 濃度は、水蒸気及び SO₂ が存在する条件では NO の反応により増加する恐れがあるため、サンプリングラインは煙突の測定点から 1 次冷却器までリボンヒータ及び断熱材で保温し、水蒸気の凝縮を防止した。すべてのサンプリングラインの内径は 6 mm であり、素材をステンレス(SUS316)にすることにより管の触媒反応によるサンプルガスの変質を防止した。一次冷却器にはコイル型二重管式の熱交換器(SUS304)を使用し、サンプルガスの外側を海水で冷却することにより管内の排ガスを急冷させ反応を防止した。これにより採取口から一次冷却器までのガス滞留時間は 1.5sec 以下である。また、急速負荷変動時サンプリングガスの温度増加による前処理装置の内部での温度上昇を防ぐため、装置の前にガラス素材の二次冷却機を直列に設置

した。前処理装置(PSU-102)では4以下まで温度を下げサンプルガス中の水蒸気を取り除いた。前処理装置の出口では、測定上時間的な誤差を最小化するため、一つのサンプリング管から二つに分岐させ測定器に供給している。また、前処理装置の前には二つのPMフィルター(GB-100R, Advantec)を取り付け、測定器中でPMによる干渉を防いだ。

N₂O濃度は46C(Thermo Environment)で、NO、SO₂、CO、CO₂及びO₂はPG-250(Horiba)で計測し、1秒毎にデータを取得した。本実験はJIS K 8008-1, JIS K 0095-2, IMO Technical Codeに従った計測を行っており、排ガスの発生率への換算ではJIS K 8008-1の炭素バランス方法を使用した。ただし、上記の規格に明確には記述されていないN₂Oの測定方法及び排出率計算の一部分に於いては文献等を参考にした。

(2)C 重油船での実験

実験には、(独)航海訓練所付属実習船銀河丸及び青雲丸を使用した。銀河丸のエンジンは7気筒、6,000kW常用出力で、燃料はC重油(密度: 0.9743 g/cm³、動粘度: 185.3 mm²/sec、発熱量: 43.0 MJ/kg、硫黄: 1.87% mass/mass、窒素: 0.25% mass/mass)である。青雲丸のエンジンは6気筒、6,950kW常用出力で、燃料はC重油(密度: 0.9742 g/cm³、動粘度: 130.2 mm²/sec、発熱量: 42.7 MJ/kg、硫黄: 2.11% mass/mass、窒素: 0.24% mass/mass)である。

(3)NO_x削減装置のN₂O削減効果検証実験

神戸大学大学院海事科学研究科で開発された海水電気分解スクラバー法によるNO_x除去装置を用いた。ディーゼル機関から出た排ガスは冷却器、海水スクラバー、酸性スクラバー、アルカリススクラバーを通過し排気される。そこで、海水スクラバー前、及びアルカリススクラバー後の排ガスを抽出し、N₂O濃度を測定した。

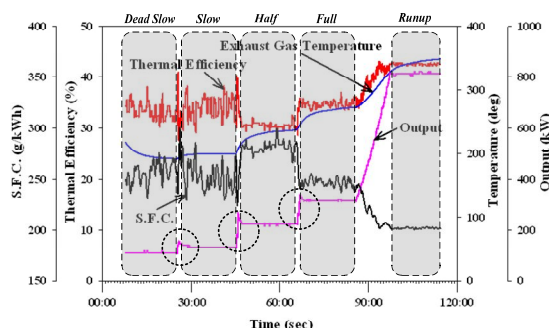


図2 機関状態の時系列

4. 研究成果

(1)A 重油船での実験

図2に、エンジン出力、燃料消費率、排ガス温度及び熱効率の時系列を示す。燃料消費率はHalf負荷で最高値がみられている。また

Half負荷以下での燃料消費率及び熱効率の変動が大きい。これは船速が低速であるため、風や流れ等の外部影響や燃料管内の脈動及び大流量計による流量誤差等の内部影響に起因すると考えられ、低負荷での実験は注意が必要であると考えられる。以降の結果解析では、プロペラ及びエンジン負荷制御に伴う一時的な当量比増加と思われる測定値(図2中丸点線)が含まれているため、負荷変更後3~5分間の排ガス濃度を採用していない。またFull→Runupの負荷移動中のデータは安定的に採集されたため、解析データとして採用する。

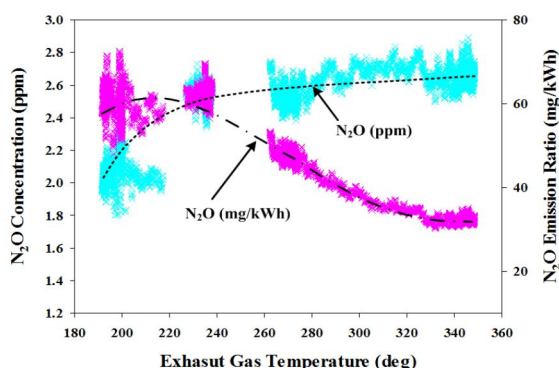
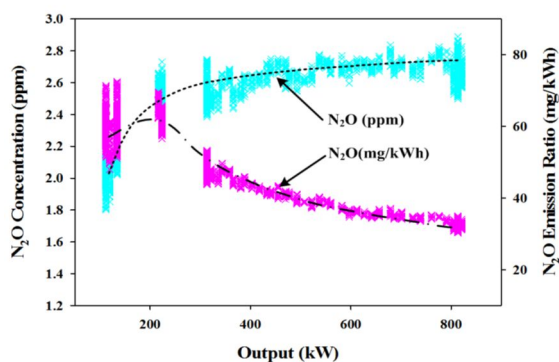


図3 出力及び排ガス温度に対するN₂O変動特性

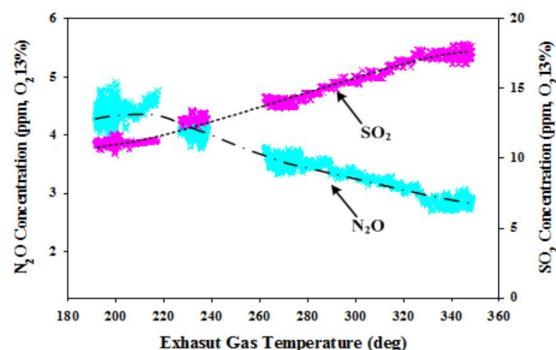


図4 酸素13%換算時の排ガス温度に対するN₂O、SO₂濃度変動特性

N₂Oは煙突中の温度状況、排ガスの成分等の周囲環境により変質しやすい特性があり、N₂Oのサンプリング方法に関しても煙突での採取の場所、サンプルラインの長さ、採取方

法等数多くの課題が存在する。本研究では船上測定の特種な環境によりサンプリング場所が限られているため、エンジンの過給機から 3.5m 付近での採取を煙突出口での N_2O 濃度と見なして、エンジン負荷変動による排ガス中の N_2O 濃度について考察する。

図 3 はエンジン出力変化及び排ガス温度に対する N_2O 濃度(ppm)/発生率(g/kWh)の変化である。また図 4 は、酸素 13%換算を行った時の排ガス温度に対する N_2O と SO_2 濃度(ppm)の変化である。 N_2O 濃度の増加率は、200kW/220 付近まで出力・温度の増加と共に急激に上昇するが、それ以上での増加幅は小さくなる。また両グラフの N_2O の最高発生率は 210kW/210 付近であり、それ以上の出力・温度では減少している。 SO_2 濃度は温度の増加と共に直線的に増加しているが、 N_2O の濃度は 220 付近まで一定(又は少し増加)傾向が表れた後に減少している。 N_2O の主な生成場所がエンジンの燃焼室の中であるか、煙突の中での温度等による他のガス成分の変質にあるかは議論の余地がある。ただし、 N_2O 濃度はエンジン負荷による上昇領域と安定/減少期が存在することが分かった。この実験で使用されたエンジンは MDO を使用する 4 ストロークの中速エンジンであり、ピストンのストロークや圧縮比、燃料成分、過給機の性能等の違いにより多少異なる結果が得られると考えられるが、基本的に N_2O は温度依存性が高いため、負荷による N_2O 濃度発生傾向はある程度維持されると考えられる。また今回の実験での N_2O の最高濃度は 3ppm を超えていないが、MDO 中には窒素分や硫黄分など N_2O の生成に関連する粒子が少ないため、それ以上の高い濃度が検出されていないと考えられる。

次に、ディーゼル NO_x で 80%以上を占める NO を NO_x の代表物質と見なして、 N_2O の排出特性について比較・検討を行った。図 5 は、排ガス温度に対する各排ガス成分の排出率の変動である。 N_2O 及び NO の発生率を比較すると、前述したように N_2O の発生率ピークは 210 付近であるが、 NO の排出率ピークは 240 付近である。特に NO はピークまで急上昇しているが、 N_2O の場合、ピークまで少し増加後減少が始めている。これにより N_2O は NO_x の一種類であるが、 NO とは異なる排出特性を持っていることが確認された。また N_2O の発生率は SO_2 発生率と類似な排出曲線を持っているが、温度上昇により発生率の差(点線)は大きくなっている。

図 6 は、空気過剰率に対するそれぞれの排ガスの発生率である。図 5 と同様に NO 及び N_2O の発生率曲線は異なり、 NO の発生率は空気過剰率の低下と共に増加し $\lambda=3.5$ 付近で最高発生率を表している。 N_2O の発生率は $\lambda=4.5$ 以上までは少し増加して後、それ以下の空気過剰率では低下している。また N_2O 発生率は図 5 同様に SO_2 発生率と類似な排出特性が表れるが、低空気過剰率に移動するほど

発生率の差は大きくなっている。図 5 及び図 6 の高温(高負荷)で二つの物質の発生率の差が多くなっている。このことから、 SO_2 濃度は排気温度の上昇(負荷・燃料消費量(l/h)の増加)と共に増加するが、 N_2O 濃度は中負荷以上で燃焼室の温度の増加により発生量の減少が考えられる。

図 5,6 の CO の発生率は、排ガスの温度増加(空気過剰率の減少)するほど 300 ($\lambda=3.0$) 付近まで減少しているが、燃焼室の温度の上昇による CO から CO_2 への活発な変換が考えられる。またそれ以降の CO 発生率は多少増加しているが、空気過剰率の低下が主な原因であると考えられる。

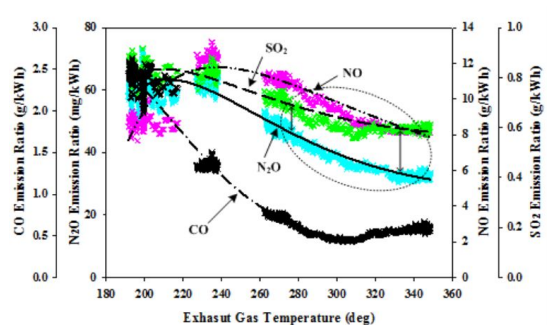


図 5 排ガス温度に対する各ガスの排出率変動特性

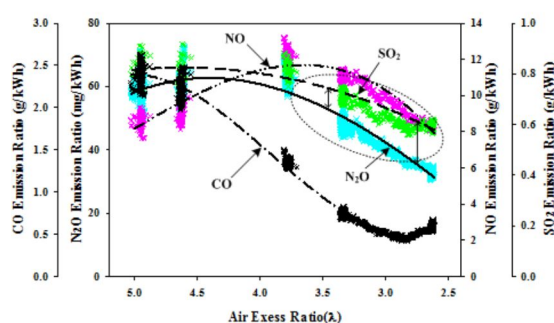


図 6 空気過剰率に対する各ガスの排出率変動特性

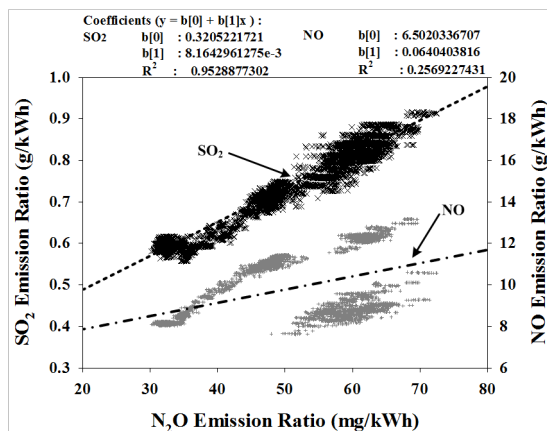


図 7 N_2O と SO_2 及び NO との相関

図 7 は、 N_2O 発生率と SO_2 及び NO 発生率の相関である。 SO_2 との相関は $R^2=0.95$ で高

い値を示すが、NO とは $R^2=0.26$ で相関が低い。SO₂ は殆どが燃料に起因しており、燃料中には硫黄分以外に窒素分も存在するため N₂O の一次的な発生場所は燃焼室内部である可能性がある。ただし高温・高圧の燃焼室を持つディーゼルエンジンに於いて、空気中の窒素による N₂O 生成メカニズム及び燃料中の窒素分による N₂O 生成量に関する考察がなされていないため、相関だけで N₂O 発生経路を議論ことは難しい。したがって以上の船用ディーゼルエンジンにおいて、N₂O の発生場所、メカニズム及び原因物質の影響度等は、煙突上でのガス変化量及びサンプリング過程でのガス変質の究明を含め今後の課題である。

また A 重油を使用する 4 ストロークディーゼルエンジンに於いて、相関を基本にした SO₂ の測定から N₂O の発生率推定はある程度までは可能であると考えられる。しかし高負荷では N₂O と SO₂ の発生率の差が大きくなるため、結果の信頼性が低く、料中の窒素分の影響も考慮しなければならない。

(2)C 重油船での実験

表 1 に銀河丸での、表 2 に青雲丸での計測結果を示す。また図 8 に負荷に対する N₂O 発生率の変動を示す。両船とも排ガス中 N₂O は、エンジン負荷の増加と共に増加し、出力あたりの排出量は銀河丸より青雲丸のほうが若干高かった。

表 1 銀河丸での計測結果

Rev	発生率						N2O/CO2 GWP(N2O/CO2)
	N2Okw	NOkw	SO2kw	CO	CO2	CO2	
rpm	g/kwh	g/kwh	g/kwh	g/kwh	g/h	kg/kWh	%
108	0.065708	13.15	7.5531	3.57	1642	0.7437	2.738942823
125	0.06753	12.54	7.0716	3.57	2048	0.6871	3.046670976
135-1	0.082884	13.6	6.4586	0.71	2486	0.6515	3.943620153
135-2	0.081332	13.96	6.7404	0.9	2479	0.6499	3.87955611
145	0.098545	14.42	6.1172	0.11	3045	0.6449	4.737097077

表 2 青雲丸での計測結果

Rev	発生率						N2O/CO2 GWP(N2O/CO2)
	N2Okw	NOkw	SO2kw	CO	CO2	CO2	
rpm	g/kwh	g/kwh	g/kwh	g/kwh	g/h	kg/kWh	%
100.2	0.077809	8.971	8.6877	1.68	1630	0.7084	3.404909213
114.3	0.083006	7.989	7.7449	0.91	2290	0.6586	3.906916541
126.2	0.114796	8.314	7.0657	0.3	2969	0.6322	5.629099548
139.4	0.158144	9.183	6.0213	0.09	3815	0.5982	8.194827415

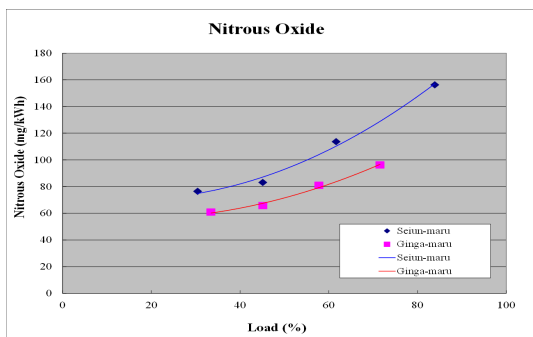


図 8 出力に対する N₂O 発生率変動特性

(3)NOx 削減装置の N₂O 削減効果検証実験 NOx 削減装置前での排ガス中 N₂O に対し、

装置通過後の濃度は 18~25%低下しており、2 割前後の削減が可能であることが明らかとなった。一方で、現在いくつかの N₂O 削減方法が検討されており、いずれも 90%以上の削減効果があり、本装置の N₂O に対する効果は低いと言える。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

M. HAYASHI, M. OHYA, K. SAKAMOTO and Eiji YAMASHITA, Which parameter dose affect the N₂O exchange between the air and the sea?, Proceedings of ISOPE-2014 Busan Conference, 査読有, 2014, 掲載確定

柳 東勲, 林 美鶴, 新田 好古, 藤田 博嗣, 船舶運航条件が亜酸化窒素排出に及ぼす影響, マリンエンジニアリング, 査読有, Vol. 4, No.5, 2013, pp.106-112

M. HAYASHI, M. OHYA, K. SAKAMOTO and Eiji YAMASHITA, Estimation of the air-sea dinitrogen monoxide flux based on the measured data in the Japanese coastal sea, Proceedings of EMECS 10 - MEDCOAST 2013 Joint Conference, 査読有, Vol.2, 2013, pp.1185-1195

阪本 健太郎, 林 美鶴, 大屋 充生, 野崎 伸夫, 山下 栄次, 大気・海水中 N₂O 濃度自動連続測定システムの精度, 神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 査読無, Vol.9, 2012, pp.58 - 68

D. YOO, Y. NITTA, M. IKAME, M. HAYASHI, H. FUJITA and J. LIM, Exhaust Characteristics of Nitrous Oxide from Marine Engine, Proceedings of the OCEANS 2012 IEEE YEOSU Conference, 査読無, CD, 2012

[学会発表](計 12 件)

M. HAYASHI, M. OHYA, K. SAKAMOTO and Eiji YAMASHITA, Which parameter dose affect the N₂O exchange between the air and the sea?, Proceedings of ISOPE-2014 Busan Conference, 2014.6.19, 釜山(韓国)

M. HAYASHI, M. OHYA, K. SAKAMOTO and Eiji YAMASHITA, Estimation of the air-sea dinitrogen monoxide flux based on the measured data in the Japanese coastal sea, EMECS 10- MEDCOAST 2013 Joint Conference, 2013.10.31, マルマリス(トルコ)

柳 東勲, 西尾 澄人, ディーゼル機関における燃料成分が亜酸化窒素の排出に及ぼす影響, 日本マリンエンジニアリング技術講演会, 2013.9.2, 静岡

柳 東勲, 西尾 澄人, 平田 宏一, 仁木 洋一, 新田 好古, 林 美鶴, 藤田 博嗣, 足立 直陽, 滝本 剛士, 船舶に起因する亜酸化窒素の計測及び排出特性, 海上技術安全研究所研究発表会, 2013.6.25, 東京

柳 東勲, 新田 好古, 林 美鶴, 藤田 浩嗣,

船用ディーゼルエンジンにおける亜酸化窒素の排出特性(第一報, A 重油使用 4 ストロークディーゼルエンジン), 日本マリンエンジニアリング技術講演会, 2012.9.19, 高松
柳 東勲, 平田 宏一, 西尾 澄人, 仁木 洋一, 藤田 浩嗣, 船用ディーゼルエンジンにおける亜酸化窒素の排出特性(第二報, C 重油使用 4 ストロークディーゼルエンジン), 日本マリンエンジニアリング技術講演会, 2012.9.19, 高松

林 美鶴, 山下 栄次, 阪本 健太郎, 瀬戸内海及び四国南方の表層海水中 CO₂, N₂O 濃度分布, 瀬戸内海研究フォーラム in 岡山, 2012.8.30, 岡山

林 美鶴, 柳 東勲, 新田 好古, 藤田 浩嗣, 航行船舶における排ガス中一酸化二窒素濃度測定, 日本航海学会海洋工学研究会, 2012.5.25, 東京

D. YOO, Y. NITTA, M. IKAME, M. HAYASHI, H. FUJITA, J. LIM, Exhaust Characteristics of Nitrous Oxide from Marine Engine, OCEANS'12 MTS/IEEE YEOSU, 2012.5.23, 麗水(韓国)

林 美鶴, 山下 栄次, 阪本 健太郎, 中宮良美, 瀬戸内海及び四国南岸沖表層海水中の CO₂, N₂O 濃度同時測定, 2012 年度日本海洋学会春季大会, 2012.3.27, つくば

林 美鶴, 淀川河口における水中一酸化二窒素濃度の観測, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011.5.22, 幕張

M. HAYASHI, Onboard observation of nitrous oxide (N₂O) and estimation of N₂O emission, 8th IOC/WESTPAC International Scientific Symposium, 2011.3.30, 釜山 (韓国)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

林 美鶴, 削減対象温室効果ガス一酸化二窒素の常時観測ステーション開設, 神戸大学環境報告書 2011, pp.16-17, www.kobe-u.ac.jp/info/public-info/environment/environmental.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 美鶴 (HAYASHI, Mitsuru)
神戸大学・自然科学系先端融合研究環内海
域環境教育研究センター・准教授
研究者番号: 10294258

(2) 研究分担者

藤田 浩嗣 (FUJITA, Hirotsugu)
神戸大学・大学院海事科学研究科・教授
研究者番号: 60199338

(3) 研究分担者

柳 東勲 (YOO, Dong-Hoon)
独立行政法人海上技術安全研究所・環境/
動力系・動力システム開発研究センター・
研究員
研究者番号: 20608632