

平成27年度

IMOの国際的規制に対応した小型化を可能とする

排ガス浄化システムの技術開発

成果報告書

平成28年3月

一般社団法人 日本舶用工業会

はしがき

本報告書は、BOAT RACE の交付金による日本財団の助成金を受けて、平成 27 年度に 一般社団法人日本舶用工業会が富士電機㈱に委託して実施した「IMO の国際的規制に対 応した小型化を可能とする排ガス浄化システムの技術開発」の成果をとりまとめたも のである。事業概要は次のとおりである。

一般に船舶は高硫黄燃料を使用している。IMOの排ガス(SOx)規制をクリアするた めには低硫黄燃料を使用すれば良いが、低硫黄燃料は高価であり実用的ではない。こ のため、その代替措置として排ガス浄化装置(スクラバ)が認められているが、現状 のスクラバ装置は、構成する機器類が多く、大きなスペースが必要である。そこで、 洗浄水を中和するためマグネシウム板を電極材とした電池型アルカリ供給装置を使用 したスクラバに係る洗浄水汚濁防止システムに関する技術開発を行うものである。

ここに、貴重な開発資金を助成いただいた日本財団、並びに関係者の皆様に厚く御 礼申し上げる次第である。

平成28年3月

(一社)日本舶用工業会

目光	7
----	---

 事業の目的	1
2.事業の目標2.1 本事業の最終目標	4 4
3. 事業内容	4
 4.1 EGCS 監視制御盤の試作 	6 6
4.1.1 監視制御仕様の策定	6
4.1.2 陸上試験設備の設置環境調査 ····································	8
4.1.3 動力・制御盤(既設)の改造	0
4.2 陸上試験	1
4.2.1 ESP 試作機の仕様	1
4.2.2 ESP 試作機の評価	12
4.2.3 湿式スクラバの設計・試作	14
4.2.4 湿式スクラバ試作機の評価	18
4.3 製品化開発	22
4.3.1 湿式スクラバの開発 2	22
4.3.2 Mg 電池の開発/改良	14
4.3.3 SO ₂ /CO ₂ 計の開発/改良	55
5. 目標の達成状況	38
5.1 EGCS 監視制御盤の試作	38
5.2 陸上試験	38
5.3 製品化開発 ····································	38
6. <i>今</i> 後の予定	39
7. まとめ	39
8. 謝辞	70

1. 事業の目的

IMO(国際海事機関)が1997年に採択した MARPOL 条約 ANNEX VI(国際的な船舶による大気 汚染防止規則)は、2005年に発効し、その後、同 ANNEX 改正案が2008年に採択、2010年に発 効した。この中で、2015年に指定海域(<u>Emission Control Area</u>:以下、ECA と表記)におけ る SOx・PM 規制、2016年に NOx 規制が強化されたため、海事業界では、世界的に排ガス浄化の 技術開発を積極的に進めている。

図1に SOx・PM 規制の ECA (黄色網掛部) および施行スケジュールを示す。









図1. SOx·PM 規制の ECA および施行スケジュール

SOx・PM 規制については、低硫黄燃料油使用と同等措置である排ガス浄化システム(Exhaust Gas Cleaning System:以下、EGCS と表記)が EU メーカ主導で実用化されており、その主要 機器は排ガス中の SOx をアルカリ水で吸収・中和する湿式スクラバである。湿式スクラバの運

転方法として、海水を使用する運転モード(Open loop)と、海水あるいは清水にアルカリ薬 品を添加して循環使用する運転モード(Closed loop)があるが、後者は排水規制の厳しい海 域で使用する際に必須となる。図2に EGCS のシステム構成例を示す。



図 2. EGCS (ハイブリッド式: Open loop と Closed loop のモード切換可能)

Open loop と比較して、Closed loop の場合は、熱交換器や水処理装置などのシステムを構成する機器が多くなるため、大きな船内スペースが必要になってしまう。また、EGCS の船舶 搭載に関する国際規則(2015 Guidelines for Exhaust Gas Cleaning Systems¹⁾:以下、EGCS ガイドラインと表記)やEU・US で定められている地域規制では、EGCS 処理後の排ガスおよび 排水に対して、複雑な監視項目かつ厳しい規制値が設定されている。

ECA 規制強化を機会とした本格的な EGCS 導入にあたっては、各構成機器の小型化および規 制準拠を担保可能な監視制御システムの構築が喫緊の課題となっている。EGCS の普及が進ま ない場合、単価の高い低硫黄燃料油を使用する必要があるため、船舶輸送コストに対してイン パクトの大きい燃料油費が大幅に増大することが見込まれ、経済的な影響は計り知れない。

上記の課題に対応するため、当社が提案する EGCS の主要構成機器は、排ガス中の硫黄分を 除去するための①湿式スクラバ(サイクロン型)、スクラバより排出された洗浄水を中和する ための②電池型アルカリ供給装置(Mg 電池)、スクラバの前段に配置しブラックカーボン等 の固形排出物を除去し洗浄水の汚濁を低減するための③電気集塵機(ESP)、EGCS 運転時に SO₂ および CO₂の排出量を連続監視するための④レーザ式ガス分析計(SO₂/CO₂計)の4種であり、 いずれの機器も当社コア技術を活用した、業界初となる開発品である。以下、特長を列記する。 ① 湿式スクラバ (サイクロン型) :

排ガス中の硫黄分を規制値以下まで除去するための装置であり、装置内で渦流を発生させ、 気液分離を行う構造であるため、対向流型等の従来法と比較して圧力損失が大幅に小さい。ま た、処理風速を従来法の 2~5 倍にでき、大幅な小型化が可能である。本事業では、処理風速 を従来比 5~10 倍とすることを目標とする。

② 電池型アルカリ供給装置(Mg 電池):

スクラバで排ガス中の硫黄分を回収し酸性化した洗浄水を、再度スクラバで使用したり、規 制海域外でもクリーンな状態で船外排出したりするために、アルカリ剤(水酸化マグネシウム) と中和する装置で、電極とするマグネシウム(Mg)板から電解質とする洗浄水中に Mg が溶解 し、アルカリ剤を供給する。Mg 板は、従来のアルカリ剤(苛性ソーダ)と比較して、単位体 積あたりのアルカリ供給量が約 18 倍と大きいため、電池構造とすることで大幅なスペース低 減(最大で約70%の試算)が可能である。

③ 電気集塵機 (ESP) :

スクラバの前段に設置しブラックカーボン等の固形排出物を除去し、スクラバの洗浄水の汚 濁を低減する装置で、装置内部は複数の電極を並行配置する構造のため、従来のフィルタ方式 と比較して圧力損失が大幅に小さい。従来の道路トンネル用 ESP と比較して、高温対応・小型 化を可能とするため、内部構造を改良開発中である。

④ レーザ式ガス分析計(S0₂/C0₂計):

EGCS 運転時に SO₂および CO₂の排出量を連続監視するための分析計で、特定波長のレーザ光 が測定対象ガス成分により吸収される現象を利用して濃度を求める。従来のサンプリング式 NDIR(盤型)と比較して、煙道に直接取り付けることが可能なため、設置スペースを節約する ことが可能である。

本事業は、国際規則・地域規制への適合はもとより、設置スペースやライフサイクルコスト (LCC)低減等の業界要望への対応のため、上記の特長を有する機器で構成される EGCS (Closed loop)の性能実証を陸上試験にて行うことにより、各構成機器の小型化を図ることを目的とす る。これまでに、当社は、補機関[1.2MW]用 EGCS (Open loop)の実証試験を推進し、基礎 的な性能データを取得しているが、Closed loopについては、初の実証試験となる。

平成26年度から、①~④の設計はスタートする予定であり、平成27年度は監視制御装置の 製作、陸上試験を経て、試験結果を基にした機器改造・評価をもって製品化開発を完了するこ とを目標とする。上記のEGCS(Closed loop)を早期に市場投入することにより、船舶輸送コ ストに大きな影響を与えるSOx・PM規制対応(燃料転換)コストを最小限とするとともに、将 来予測されるブラックカーボンの規制化や排水規制強化等への対応が可能となる。 2. 事業の目標

2.1 本事業の最終目標

本事業では、IMO の EGCS ガイドライン¹⁾で定義された以下の2種類の規制について、湿 式スクラバの Closed loop モードにて達成するとともに、エンジン負荷や燃料油組成(特 に硫黄分濃度)等の変動に対して、最も効率の良い Closed loop 運転制御を可能とするこ とを目標とする。

1) 2015 GUIDELINES FOR EXHAUST GAS CLEANING SYSTEMS [決議 MEPC. 259(68)]

① 洗浄排ガス排出規制(常時監視項目)

- ECA 規制(0.1%S 燃料油使用と同等)
 成分濃度比[S0₂(ppm)/C0₂(% v/v)]は4.3以下^{※1}を満足すること
 ※1:3.5%S 燃料油使用の場合、98%以上の脱硫性能を意味する。
- ・Global 規制(0.5%S 燃料油使用と同等)
 成分濃度比[S0₂(ppm)/C0₂(% v/v)]は21.7以下^{*2}を満足すること
 ※2:3.5%S 燃料油使用の場合、86%以上の脱硫性能を意味する。

② 洗浄水排出規制(常時監視項目)

S0x の吸収中和で影響される pH については 6.5 以上、ブラックカーボン等の固形排出物 で影響される濁度(水の濁り度合の指標)については、排ガス洗浄前の水と濁水処理後の 水の濁度の差が 25 度以下、を満足すること

3. 事業内容(平成27年度)

1) EGCS 監視制御盤の試作

EGCS (Closed loop)の監視制御盤を設計、試作する。監視制御盤に組み込まれる監視制 御ソフトは、SO₂/CO₂計および排水性状計測器(温度計、流量計、水質計)により、排ガスお よび排水のリアルタイム監視を行い、スクラバでの使用水量・Mg 電池等によるアルカリ投入 量・ESP の使用電力といった、運転パラメータの制御を行う。

なお、EGCS 構成機器(1.①~④項)の設計試作は平成26年度に富士電機費用負担で実施するため、本事業には含まない。

2) 陸上試験

EGCS(Closed loop)と主機関(単気筒:約1MW)との組合せ試験(プラントの設計施工を 含む)を実施し、各構成機器の機能・性能を検証する。また、EGCS ガイドラインにより求め られている性能要件だけではなく、その他の関連規制の強化動向(ANNEXV:船外廃棄物規 制、ブラックカーボン規制等)を踏まえた基礎的技術検討を行う。

まず、排ガス浄化機器については、現状の Closed loop の課題である洗浄水汚濁を防止するため、ESP を湿式スクラバの前段に配置し、排水基準値(濁度 25 度以下)を満足することを実証する。

次に、洗浄水性状調整機構については、現状の Closed loop の課題であるアルカリ薬品タ

ンク容量低減のため、冷却器により洗浄水の温度制御を行いつつ、Mg 電池および苛性ソーダ タンクから供給されるアルカリ量の最適配分比を検証する。

さらには、現行の国際規則で規定されている排ガス測定方式であるサンプリング式ガス分析計 (NDIR) と SO₂/CO₂ 計試作機との性能比較評価を行った上で、両者にて、湿式スクラバの洗浄排ガスの成分濃度比[SO₂(ppm)/CO₂(% v/v)]が(2.1 ①項)の規制値を満足することを実証する。

また、Mg 電池、ESP を含む Closed loop の連続運転時間は 12 時間以上を当面の目標とす る。現状、港湾を含む排水禁止海域航行時間は最長 6 時間程度と想定されることから、目標 値は現状の 2 倍以上とした。ESP 基本ユニットの性能は、排ガス温度 200℃以下、風速 20m/s 以下の処理条件にて、集塵性能 50%以上を当面の目標とする。なお、(2.1 ②項)のう ち、オイルミスト中に含まれる発癌性物質である PAHs (多環芳香族炭化水素)については、洗 浄水中の性状・濃度のデータを取得し、基準値(50 µ g/L)を満たすための水処理法を調査 する。

3) 製品化開発(ESPを除く)

コスト・保守性の観点も踏まえ、陸上試験の結果を基に、以下の機器の製品設計手法を検 討する。陸上試験で使用した各機器の改造評価および複数の船種(ex.5万~10万トン級バ ルクキャリア)を対象としたケーススタディを行い、流体解析等のシミュレーション手法を 含む製品設計手法の妥当性を検証する。

【実施項目】

① 湿式スクラバの開発

- ・外径、圧力損失の最小化
- ・内部構造(ノズル数/レイアウト)の最適化
- ・腐食モードを考慮した材料選定、構造設計
- 実機試設計
- 流体/材料解析手法の構築

② Mg 電池の開発/改良

- ・電池ユニット構造の最適化
- ・電池スタックの設置方法および運転方法の最適化
- ・ 電極材料の寿命/耐久性評価
- ·陸上試験機改良
- ・制御システム(ソフト)開発

③ SO₂/CO₂計の開発/改良

- ・レーザ光源および受光素子の耐久性評価
- ・光学系および信号処理系の最適化

- ・光学系保護機構、測定ガス温調機構の評価
- ·陸上試験機改良
- ・計測システム評価

4. 本事業(平成27度)の実施内容

- 4.1 EGCS 監視制御盤の試作
 - 4.1.1 監視制御仕様の策定

湿式スクラバの Closed loop モードにおいて、水・アルカリ・電気使用量の最適化を 検討するため、上述した4種の開発機器について、以下の試験仕様を達成可能とするこ とを目的として制御仕様を検討した。

〔湿式スクラバ〕

- 洗浄水の循環水量を送水ポンプのインバータ制御で調整し、スプレー噴霧の液滴性 状による SOx 除去性能への影響を把握する。
- ・洗浄水へのアルカリ(苛性ソーダ)供給量を薬液ポンプで調整し、洗浄水のアルカ リ度および pH による S0x 除去性能への影響を把握する。
- ・洗浄水の水温を熱交換器で調整し、SOx 除去性能への影響を把握する。
- 〔Mg 電池〕
 - ・アルカリ生成反応の開始/停止を電磁接触器による通電の ON/OFF で行う。
 - ・通電による電磁接触器での発熱をクーラーにより冷却する。
 - ・データロガーで電流値および反応タンク内水温を記録する。漏電判別のロジックを
 構築し、異常時にはアラーム発信および通電停止を行う。

[ESP]

- ・通風排ガスの流速および温度を調整し、集塵性能への影響を把握する。
- ・コロナ放電電流を高圧発生盤で調整し、集塵性能への影響を把握する。
- ・データロガーで排ガス流速/温度、放電電流値を記録する。

[S0₂/C0₂計]

- ・データロガーで SO2濃度および CO2濃度を記録する。
- ・比較対象となる従来型の排ガス分析計の測定値を同時並行で記録する。

排ガス浄化試験の対象は三井造船製の単気筒2ストローク式ディーゼルエンジンで ある。エンジン仕様を表1に示す。また、図3に試験設備のプロセスフローを示す。

型式	1L40ME-DI-T9. 2		
機関出力	674 kW		
排ガス量	4,244 Nm ³ /h		
使用燃料	C 重油(硫黄分:約2.8%)		

表1. 試験対象エンジン仕様(エンジン負荷 100%時)



図3. EGCS (Closed loop) 試験設備のプロセスフロー

表2に計装リストを示す。なお、各開発機器の陸上試験用試作機の仕様については、 後述する。

センサ種別	測定対象	ロケーション	記号	スペック	レンジ	メーカー
		ガス熱交出口	T110	シース熱電対	K	OMRON
	エッ	ESP入口	T120	シース熱電対	К	OMRON
	77	ESP出口(スクラバ入口)	T130	シース熱電対	К	OMRON
温度センサー		スクラバ出口	T140	シース熱電対	К	OMRON
温度センサー 圧力センサー 流量メーター 水位計 ガス分析計		熱交換器(H-1)出口	T210	シース熱電対	К	OMRON
	循環水	スクラバ入口	T220	シース熱電対	K	OMRON
		スクラバ出口	T230	シース熱電対	K	OMRON
		熱交入口	P110	デジタル	0∼5[KPa]	長野計器
	ガフ	ESP入口	P120	デジタル	0∼5[KPa]	長野計器
	77	ESP出口(スクラバ入口)	P130	デジタル	0∼5[KPa]	長野計器
ロカセンサー		スクラバ出口	P140	デジタル	0∼5[KPa]	長野計器
圧力センリー		循環ポンプ(P-1)出口	P210	デジタル	0∼0.5[MPa]	長野計器
	活躍せ	ノズル下段	P220	ブルドン管	0∼0.5[MPa]	長野計器
	1/11块小	ノズル中段	P230	ブルドン管	0∼0.5[MPa]	長野計器
流量メーター		ノズル上段	P240	ブルドン管	0∼0.5[MPa]	長野計器
	ボフ	ESP入口	FM110	ピトー管	30[m/s]	岡野製作所
	71	スクラバ入口	FM120	ピトー管	30[m/s]	岡野製作所
		循環ポンプ(P-1)出口	FM210	電磁式	100[m3/h]	富士電機
法旦 ノ	活躍する	ノズル下段	FM220	電磁式	50[m3/h]	富士電機
加重ノーター	値 境水	ノズル中段	FM230	電磁式	50[m3/h]	富士電機
		ノズル上段	FM240	電磁式	50[m3/h]	富士電機
	清水	清水	FM310	電磁式	20[L/min]	富士電機
	電解液(水)	MG電池入口	FM410	電磁式	200[L/min]	富士電機
水位計	循環水	スクラバ内	LS-1	二点式	H/L	東京計装
小区町	旧场小	循環水保持タンク	LS-2	30 シース熱電対 K 40 シース熱電対 K 10 シース熱電対 K 10 ジース熱電対 K 10 デジタル 0~5[KPa] 20 デジタル 0~5[KPa] 30 デジタル 0~5[KPa] 40 デジタル 0~5[KPa] 10 デジタル 0~5[KPa] 20 ブルドン管 0~0.5[MPa] 20 ブルドン管 0~0.5[MPa] 20 ブルドン管 0~0.5[MPa] 210 電磁式 100[m3/h] 220 電磁式 50[m3/h] 210 電磁式 50[m3/h] 210 電磁式 50[m3/h] 220 電磁式 50[m3/h] 230 電磁式 50[m3/h] 310 電磁式 200[L/min] 410 電磁式 200[L/min] 5-1 二点式 H/L 5-2 リニア式 0~1000[mm] 651 0~300/1000[ppm] プリング CO2(CO-1)	東京計装	
		ESP入口	PM-1			富士電機
		ESP出口	PM-2			富士電機
	ガス		サンプリング	SOx(SO-1)	0~300/1000[ppm]	富士電機
ガス分析計				CO2(CO-1)	0~10[%]	富士電機
		スクラバ入口/出口			-	富士電機
			レーザー	SOx(SO-2)		富士電機
				CO2(CO-2)		富士電機
		ガス熱交一次側	MV1	電動2方ボール弁	65A	
		循環水冷却一次側	MV2	電動2方ボール弁	100A	
バルブ	冷却水	スクラバ上段	MV3	電動2方バタ弁	25A	
(手動除く)		スクラバ中段	MV4	電動2方バタ弁	40A	
		スクラバ下段	MV5	電動2方バタ弁	100A	
	清水	清水供給管出口	ボールタップ	機械式	15[L/min]	
	ガス温制御	T110	C1			
コントローラー	水温制御	T210	C2			
	圧力制御テスト用	P-1出口				

表2.計装リスト

他電気品

種別	操作対象	ロケーション	記号	スペック	レンジ	メーカー
	循環水	熱交換器(H-1)入口	P-1	渦巻ポンプ	60[t/hr],26[m]	荏原
ポンプ	薬品	薬液供給管	P-2	ダイアフラムポンプ	1.5[L/min]	タクミナ
	電解液(水)	Mg電池オーバーフロータンク		ドレンポンプ	150[L/min]	
インバーター	循環水	1SL	INV	内製(10kW)		富士電機

4.1.2 陸上試験設備の設置環境調査

前項に記載した試験仕様を実行するにあたり、三井造船㈱玉野事業所の既設試験架台 および既設機器を調査した。図4に機器配置案を示す。調査結果から、設置環境の制約 や設備施工合理化等の観点により、湿式スクラバの監視制御機能について、既設の動 力・制御盤を改造して実現することとした。

また、ESP および Mg 電池の監視制御機能と、SO₂/CO₂計のデータロギング機能については、機器個別の監視制御盤およびデータロガーを用いることで実現することとした。 なお、給水ポンプ、循環水タンク、試薬タンク、熱交換器についても既設機器を活用することとした。



- 9 -

4.1.3 動力・制御盤(既設)の改造

既設の動力・制御盤内に、プログラマブルコントローラ(PLC)およびインバータを 追加設置し、湿式スクラバの給水量制御を可能とした。また、試験条件の都合により、 アルカリ試薬(苛性ソーダ)の流量については、薬液ポンプ内蔵のコントローラを用い て、上記の給水量に合わせて手動で調整することとした。

なお、上記の給水量について、対象エンジンの燃焼制御指標(Fuel Index)によるフィードフォワード制御と、循環水の pH によるフィードバック制御の両者が可能となるよう制御シーケンスを作成した。図5に動力・制御盤(既設)の改造状況を示す。図6 に給水量の制御系統を示す。



図5.動力・制御盤(既設)の改造状況



図6. 湿式スクラバの給水量制御系統

4.2 陸上試験

4.2.1 ESP 試作機の仕様

富士電機では、これまでに道路トンネル用 ESP の技術を基に、船舶用 ESP の開発を進めてきた²⁾。開発のポイントは高温条件下(200~300℃)において、小型化(高風速処理化)を実現することにある。今回の試作機では、従来の試作機実績の2倍となる処理 風速 20m/s(排ガス温度 200℃以下)において、集塵率 50%以上を達成することを目標とした。図7に ESP 試作機の外観を示す。

また、図3に示すように、ESP の前段に熱交換器を設置して、集塵性能の重要なパラ メータとなる排ガス温度を調整可能とした。なお、後段に設置される湿式スクラバの洗 浄水性状(濁度)に対する寄与度を評価するため、バイパスを設置することにより、ESP を介さずに湿式スクラバへ排ガスを通風可能とした。



図 7. ESP 試作機の外観 (上)正面図(下)側面図

4.2.2 ESP 試作機の評価

図8にESPの基本特性(放電電圧と放電電流との相関)を示す。排ガス温度が想定よりも大幅に低い温度(約40~80℃)ではあったが、基本特性は設計仕様を満足することを確認した。なお、排ガス温度低下の原因は排ガス配管断熱施工の不備と考えられる。



図8. ESP 試作機の設置状況および基本特性

次に、集塵性能の評価を行ったが、エンジンや ESP の運転条件に関わらず、ダスト濃 度測定値が下限以下であった。これは、対象エンジンの燃焼制御の効率が非常に良いこ とから、排ガス自体に含まれるダストが非常に少ない(<5mg/L)ためと考えられる。 上述の外的要因のため、陸上試験では全ての試験仕様を実行することが困難であったこ とから、陸上試験に供した ESP 試作機を海上技術安全研究所に移設し、集塵性能につい て参考評価を行った。図9に ESP 設置状況および集塵率(参考データ)を示す。



図9. ESP 試作機の設置状況および集塵性能(参考)

対象エンジンの排ガス量が三井造船製のそれと比較すると少ないため、処理風速は3 ~5m/s であったが、目標仕様を大きく超える排ガス温度(300℃以上)においても、基 本特性および集塵性能の目標仕様を満足した。次年度以降、海上技術安全研究所の御協 力を得て、改良開発・試験を継続する予定である。

4.2.3 湿式スクラバの設計・試作

湿式スクラバの設計仕様を策定するにあたり、対象エンジンの仕様を調査した。図1 0、図11および図12にエンジン負荷に対する出力、燃料消費量(F.0.C.)および排 気ガス量の関係を示す。



図10. エンジン負荷に対する出力



図11. エンジン負荷に対する燃料消費量(F.0.C.)



図12. エンジン負荷に対する排ガス量

次に、洗浄水量について検討する。まず、SO₂の全量浄化に必要なアルカリ剤供給量 を計算する。排ガス中に含まれる SO₂のモル流量は下記の式で計算される。

$$SO_2$$
のモル流量(mol/h)=エンジン出力×燃料硫黄分
× F.O.C.(g/kWh)÷硫黄のモル質量(g/mol) (1)

対象エンジンの負荷100%時の仕様および燃料条件を適用すると、SO2のモル流量は

$$SO_2$$
のモル流量(mol/h)=674×0.03×180.5÷32.07
=113.8 (mol/h) (2)

となる。

48%苛性ソーダ(NaOH) 水溶液に含まれるアルカリ度は 18 mol/L なので、(2) 式で 求めた SO₂のモル流量を浄化するために必要な 48%NaOH 水溶液の供給量は、

48%NaOH水溶液の流量=113.8(mol/h)÷18(mol/L) = 6.3(L/h)

となる。

次に、海水相当のアルカリ度(2.04 mo1/m³)となるように 48%NaOH 水溶液を調整した時の循環水量を計算する。海水相当の循環水量は、

循環水量(海水相当のアルカリ度)=114.0(mol/h)÷2.04(mol/m³) = 55.9(m³/h)

となる。

上記の計算結果から、エンジン負荷による 48%NaOH 水溶液の供給量および海水相当の アルカリ度の循環水量は図13および図14のようになる。



図13. エンジン負荷に対する NaOH 水溶液供給量



図14. エンジン負荷に対する洗浄水(海水)量

図15に設計・試作した湿式スクラバの外観および設置状況を示す。全長は3.65m、 配管径は400Aである。限界性能を把握するため、設計ポイント[S0₂(ppm)/C0₂(vol%) \leq 4.3]はエンジン負荷50%としている。



図15.陸上試験用湿式スクラバの外観および設置状況

図16にエンジン負荷と処理風速の関係を示す。設計ポイントであるエンジン負荷 50%では処理風速が 5.9 m/sec となる。今回の設計では、限界性能を把握するために、 従来の設計実績³³と比較して、スプレーノズルの個数を減らし、各ノズルの噴霧液滴径 を大きくすることにより、意図的に"SOx 除去しにくい"設計としている。



図16.湿式スクラバ試作機におけるエンジン負荷に対する処理風速

4.2.4 湿式スクラバ試作機の評価

図17に風速に対する $SO_2(ppm)/CO_2(vol\%)$ の結果を示す。基本性能は設計仕様を満足することを確認した。なお、4.3.1節では、本結果を基に小型化の試設計を実施した。



図17. 処理風速に対する SO₂ (ppm) / CO₂ (vol%) 測定結果

次に、Closed loop 実運用試験を実施した。具体的には、循環水の pH、温度、水量の 影響を評価し、Closed loop の実運用時の課題を抽出した。

表3にpH影響評価試験の仕様を示す。また、図18にpHおよびSO₂/CO₂の時間変化、図19にSO₂およびCO₂の時間変化、図20にpH変化によるSOx除去性能を示す。一連の評価結果において、循環水のpHが低下するとSOx除去性能は低下する傾向が認められる。また、pHが6.5以下になると急激に除去性能が低下していることが分かる。



表3. 循環水 pH 影響度評価試験の条件



図18.pH(緑線)及びSO₂/CO₂(橙線)の時間変化



図19. SO₂(赤線)およびCO₂(青線)の時間変化



図20. pH 変化による SOx 除去性能への影響

表4に水温影響評価試験の条件を示す。また、図21に水温変化によるSOx除去性能 を示す。今回の試験温度範囲内では、SOx除去性能に有意差は見られなかった。

項目	条件	単位		
エンジン負荷	25	%		
海水流量	6.6	m³/h		
NaOH 供給量	0	ml/min		
水温	25~55	°C		

表4. 循環水の水温影響度評価試験の仕様



図21. 水温変化による SOx 除去性能への影響

図22に循環水量変化によるSOx除去性能評価結果を示す。循環水流量を減らすとSO2 濃度は上昇している。これは、後述するように、SOx除去性能は洗浄水の噴霧液滴径に 依存するためと考えられる。具体的には、循環水流量を低下させるとスプレー圧が低下 して噴霧液滴径がノズルの仕様から外れ(粒径が大きくなる)、アルカリ量に対する化学 量論的なSOx除去性能の値から乖離することとなる。



図22. 循環水量変化による SOx 除去性能への影響

以上の結果から、Closed loopの実運用について、下記のことが示唆された。

- ・pH6.5を下回ると急激に SOx 除去性能が低下。pH 制御は 6.5 以上となるようにする 必要がある。
- ・水温制御は25~55℃の範囲では不要。この範囲外では知見が不足しているため、継続してデータ取得を実施する。
- ・循環水量と S0x 除去性能は非線形の関係である。これはスプレーノズルの噴霧液滴 径が関係しており、ノズル仕様通りの液滴が噴霧されるように循環水量を制御する 必要がある。

なお、ESP 試作機の評価で触れたように、対象エンジンの排ガス性状が想定よりも環 境負荷が少なかったことから、循環水の水質(濁度および PAH)について、今回の Closed loop 実運用時間内では、使用した海水との変化が認められない結果となった。

排水処理装置において、濁度に対応する技術としては、凝集沈殿、遠心分離、膜ろ過 等が挙げられ、EGCS 排水用としての製品化が進められていることから、引き続き調査を 行う。また、PAH については、疎水性が高い物質であることから、スラッジに吸着して 水系から除外される、との報告⁴があるが、ビルジ排水処理装置や油清浄器で採用され ている油水分離技術について、引き続き調査を行う。

4.3 製品化開発

4.3.1 湿式スクラバの開発

1) スクラバによる SOx 除去の原理

船舶用ディーゼルエンジンから排出される SOx はほとんどが SO₂であるので、SO₂の吸 収・除去について説明する。排ガス内の SO₂はアルカリ性の海水によって、(3)式お よび(4)式に示すように吸収・除去される。なお、(4)式において、A はアルカリ 金属を示す。

$$SO_2+H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
 (3)

$$H_2SO_3 + 2AOH \rightarrow A_2SO_3 + 2H_2O \tag{4}$$

サイクロン型の湿式スクラバ(以下、サイクロンスクラバと表記)は、図23に示す ような構造で、円筒状の塔の底部から旋回上昇するガスを、塔の中心軸上に垂直に設置 されたスプレー配管に取り付けられたスプレーノズルから塔内半径方向に噴霧される 液と接触させて SOx を吸収・除去する。サイクロンスクラバは、一般的なスプレー塔や 充填塔方式と比較して簡単な構成で実現可能である。また、圧損が少ないため、エンジ ンへの負担も小さい。



図23. サイクロンスクラバの構造例 (出典 : http://neproject.eco.coocan.jp/unitkiki.html)

2) サイクロンスクラバの設計指針

富士電機製サイクロンスクラバの SOx 除去性能指標として、「ガス側基準総括移動単位数: N_{oc}」を使用している。N_{0c}は(5)式に示すように、SOx 除去率の対数として表される。

$$N_{oG} = \text{LN} \frac{\Delta \Box \text{SOx} \ \text{\&g}}{\Box \Box \text{SOx} \ \text{\&g}}$$
(5)

海水やアルカリ液への SOx(主に SO₂)の吸収は、図24に示すようにスプレーした液滴 や反応塔の壁に形成される液膜表面で行われる。



図24. ガス吸収の模式図

サイクロンスクラバの N_{α} については、Johnstone らによる SO₂吸収実験(化学工学便 覧 3 版、p507-508)で、(6)式の実験式が示されている。

$$N_{OG} = 7930 \frac{L_v D_T \pi}{G_e^{0.8} SD_d (Sc_G)^{\frac{2}{3}}} + 0.0523 \frac{Aw\pi}{G_e^{0.37} S(Sc_G)^{\frac{2}{3}}}$$
(6)

L_v:液流量 D_T:塔内径 π:全圧 G_e:塔入口部でのガス流速 S:塔入口部の断面積 D_d:液滴径 Aw:塔壁の濡れ面積

 $Sc_{G}: シュミット数(定数)$

(6)式から分かるように、液滴径を小さくする、あるいは反応塔壁の表面積を大き くすることで S0x 除去率を向上することができる。

3) サイクロンスクラバの内部構造最適化

サイクロンスクラバの設計において、図25に示すように、通常、スプレーノズルは 枝管に90°曲りのエルボを介して接続されるため、スプレーノズルは枝管に対して垂直 に設置される。



図25. 一般的なサイクロンスクラバの枝管とスプレーノズルの関係

この場合、スプレーノズルのスプレーパターンが扇形であれば、噴射角度は広くても 120°である。そのため、少なくとも中心方向の 30°分には吸収液が噴射されない。また、 枝管の延伸方向側の周壁とスプレーノズルの噴口との間の距離が短いため、この部分に 噴射される吸収液の飛距離は短くなる。

サイクロンスクラバの SOx 除去率は、排ガスと吸収液との接触性、主に接触面積と接 触時間に依存する。従って、スプレーノズルから噴射される吸収液が広い範囲に拡散し ない場合には十分な接触面積が得られない。また、飛距離が短い場合には、十分な接触 時間が得られないため、高い除去率が得られない。このように性能向上のためには、ス プレーノズルの数を増やして、気液接触性を確保する必要があり、スクラバが大型にな ってしまう。また、一般的な実用サイズのサイクロンスクラバは、SOx 除去率が 90~95% 程度であるが、この程度の性能では、Emission Control Area (ECA)の規制には対応でき ない。

富士電機では、サイクロンスクラバの内部構造を工夫することで S0x 除去率 98%以上 を達成し、船舶用ディーゼルエンジンへの適用を可能にした。

次に、その具体的な構造について説明する。図26に開発したサイクロンスクラバの 構造(例)を示す。



図26. 開発したサイクロンスクラバの構造(例)

スプレーノズルは、枝管の長手方向に対して、スプレーノズルの噴射領域の中心線と のなす角が鋭角となるように取り付けられている。これにより、吸収塔本体の水平断面 上において、中心部分も含めた広範囲に液滴が噴霧され、吸収塔本体の周壁部とスプレ ーノズルの噴口との距離を長くとることもできる。

従って、排ガスと吸収液との接触面積を大きく、接触時間を長くすることができ、S0x 除去率が向上する。図26に示すように、スプレーノズルは、各枝管と同一平面上にあ り、枝管に対して噴射方向を内側に傾けて取り付けられている。

スプレーノズルの設置角度は、スプレーノズルから噴霧される液滴が枝管、幹管に衝 突しないように設定する。上述の場合は45°に設定されている。

図27にスプレーノズルの取付角度を変えた時のSOx除去率を示す。この時、スクラ バ本体の外形および噴霧水量は同条件としている。図示の通り、取付角度を90°から45° にすることで、SOx除去率が大幅に向上していることが分かる。



図27. スプレーノズルを枝管に対して90°、45°に設置した時のSOx除去率

次にスプレーノズルについて説明する。図28に示すように、スプレーノズルは、扇 形、充円錐、空円錐などの種々の噴霧パターンが存在する。



図28. スプレーノズルの噴霧パターン(例)

図29に各種ノズルの噴霧圧力と平均粒子径の関係、図30に各種ノズルの異物通過 径と平均粒子径の関係、図31に各種ノズルの異物通過径と1個あたりの流量の関係を 示す。同圧力、同流量では空円錐ノズルが最も粒子径が小さくなる。また、扇形、充円 錐ノズルと比較すると、構造上異物通過径が大きい。

そのため、吸収液として利用する海水やアルカリ液中の異物に起因するノズルのつま りを防止することができる。従って、異物のつまりを防止するストレーナのメッシュを 粗くすることができるので、圧力損失の低減とメンテナンス頻度の低減が可能になる。



図29.ノズルの噴霧圧力と平均粒子径の関係



図30.ノズルの異物通過径と平均粒子径の関係



図31.ノズルの異物通過径と1個あたりの流量の関係

図32に実験条件を各ノズルで同等とした場合の、各ノズルの風速とSOx 除去率の関係を示す。空円錐ノズルが最もSOx 除去率が高いことが分かる。



図32.ノズルの異物通過径と1個あたりの流量の関係

4)陸上試験結果を反映した小型化設計

4.2.4 節で示した通り、陸上試験では 5.9 m/sec で目標の SOx 除去率(SO₂/CO₂≤4.3) を達成した。ノズル個数の増加および小さい液滴を噴射できるノズルの選定により、7.5 m/sec で目標の SOx 除去率を達成可能な見通しである。この結果を基に、10MW 級エンジンについて、以下の条件で外形寸法の推算を実施した。

·燃料油中硫黄分:3.5%

・ガス流量:66,000 m³/h

• 処理風速: 7.5m/sec

図33に陸上試験前後でのスクラバ外形寸法の推算結果を示す。なお、(a)は富士電 機従来設計、(b)は今回の陸上試験の結果を反映した小型設計、(c)は対象エンジンが同 サイズの他社製インライン型の場合である。

図示するように、小型化後の試設計では、直径 1.8 m、高さ 5.8 m となり、当社従来 設計との体積比で 50%の小型化が実現可能な見通しを得た。



図33. スクラバ外形寸法(推算値)の比較

【(a)富士電機従来設計、(b)本事業の成果による新設計、(c)他社製インライン型】

5) 圧力損失の推算

10MW 級エンジンのスクラバについて、流体シミュレーションを用いて圧力損失の計算 を実施した。図34に処理風速毎の圧力損失を示す。図示するように、処理風速が上昇 すると圧力損失は大きくなる。エンジン排ガスの許容圧力損失は2,000 Pa 程度である ことから、今回試設計したスクラバ(処理風速5~10m/s:従来比5~10倍)は、誘引フ ァン等による強制排気が不要であることが分かった。



図34.処理風速毎の圧力損失

以上の結果を基に、表5にエンジン出力毎に試設計したスクラバの外形寸法を示す。 括弧内の数値は富士電機従来設計を示している。どのエンジンサイズにおいても体積比 で 50%の小型化が可能な見込みである。直径に加えて高さが抑えられることで、バルク キャリアのように、高さに制約のある船種にもスクラバを適用することができるように なる。今後、今次試設計したサイクロンスクラバについてフィールド実証試験を行い、 新規設計技術の妥当性を検証する。

出力[MW]	4.5	5.9	7.5	10.0
排ガス量[m³/h]	30450	35200	43000	66000
直径[m]	1.2(1.5)	1.3(1.6)	1.4(1.8)	1.8(2.2)
高さ[m]	4.8(6.1)	5.1(6.3)	5.2(6.5)	5.8(7.2)
体積[m³]	5.3(10.5)	6.4(12.7)	8.0(15.9)	13.8(26.8)

表5. エンジン出力毎のスクラバ外形寸法(新設計と従来設計との比較)

6) 材料選定

スクラバは海水噴霧を前提としているため、海水中に硫酸性ガスが溶け込んでいるものと想定し、SOxへの耐食性の良い耐硫酸鋼①S-TEN1、耐食性に優れるステンレスから②SUS316L、③SUS329J4L、④NSSC270(SUS312L)、ステンレスよりさらに耐食性の優れるニッケル合金鋼⑤M22(ハステロイ C22 相当)の合計5種を鋼材候補として選定した。
図35にスクラバの模式図、表6に想定されるスクラバの内部環境を以下に示す。



図35. スクラバの模式図

	表6.	想定されるス	クラノ	、内部環境
--	-----	--------	-----	-------

			排海水条件					
部位	金属面状態	ガス温度 (℃)	O2 (%)	CO2 (%)	SOx (ppm)	水温 (℃)	塩濃度 (g/kg)	рН
スクラバ内部側面	表面は排海水で覆われている	25 ~ 60	13-14	5	0~600	28	31.4	5.0
スクラバ内部底面	表面は排海水で覆われている	30~50	13-14	5	0~600	28	31.4	5.0
送水管	配管内部は海水温、外側表面 は液滴がかかっている	25~60	13-14	5	600	25	31.4	5.0
ガス導入部内面	ガス冷却による硫酸滴付着お よび海水滴蒸発による塩析出 の可能性あり	200~300	13-14	5	800	-	-	-

上記を想定した腐食試験として、下記の3種類の試験を実施した。次節以降詳細を述べる。また、ノズルについては、高速で海水を噴霧することから、噴霧口の摩耗が懸念される。そこで、ノズルの摩耗寿命を文献値から推定した。

- ① 硫酸性海水浸漬試験
- ② 硫酸性塩水噴霧試験
- ③ 硫酸露点腐食試験
- ④ ノズル噴霧圧力の経年変化の推定

① 硫酸性海水浸漬試験

スクラバでは、S0x の吸収液として海水を使用する。そのため、スクラバ底面には 硫酸性ガスが溶け込んだ海水が滞留することになる。そこで、前述のような状態を想 定した試験液を作製し、浸漬試験を実施した。

(1)試験材料:下記5種

- ・耐硫酸鋼 S-TEN1
- ・ステンレス SUS316L、SUS329J4L、NSSC270(SUS312L)
- ・ニッケル合金鋼 M22(ハステロイ C22 相当)

(2)試験片:n数2(図36)

- ・腐食試験片:10w×40L×t2(mm)の板状試験片
- ・応力腐食割れ試験片:10w×75L×t2(mm)の試験片を曲げ加工したシングルUベンド 試験片を溶接部が中央にくるようにU曲げ加工
- ・隙間腐食試験片: 30w×40L×t2(mm)の試験片に穴加工・両面研削し、ボルト・ナット用いて PTFE 板にて隙間を付与

上記3種について、試験片中央部にTIG溶接により溶接部を再現した(図37)。(3)試験条件:

- ・試験溶液:人工海水+SOx (人工海水に硫酸を添加し pH 5.0 に調整)
- ・温度:60℃
- 試験時間:1000時間(42日間)
- (4)試験方法:上記試験片を試験溶液に1000時間浸漬(図38、39)
- (5)評価項目:重量変化、外観観察
- (6)評価基準:腐食速度≦2mm/30年









図36. 各試験片の外観一例



図37. 試験片 TIG 溶接後の外観





図38. 試験片のジグ固定状況

図39.浸漬試験の外観

図40に各腐食試験片の1000時間浸漬試験後の外観と、脱スケール後の試験片外観 を示す。S-TEN1は黒色スケールの生成が認められ、全面腐食形態であった。SUS316L、 SUS329J4L、NSSC270、M22は、褐色スケールの付着が認められたが、脱スケール後の外 観は、試験前と大きな変化は認められなかった。また、孔食の発生は無かった。



図40. 腐食試験片の浸漬試験後の外観(左:脱スケール前 右:脱スケール後)

図41に応力腐食割れ試験片の1000時間浸漬後の脱スケール前、脱スケール後の外 観を示す。SUS316L、SUS329J4L、NSSC270、MA22において、腐食試験片同様、褐色スケ ールの付着が見られたが、脱スケール後の外観から、応力腐食割れは認められなかった。



図41.応力腐食割れ試験片の浸漬試験後の外観(左:脱スケール前右:脱スケール後)

図42に隙間腐食試験片の1000時間浸漬後の脱スケール前、脱スケール後の外観を 示す。SUS316L、SUS329J4L、NSSC270、MA22において、腐食試験片同様、褐色スケール の付着が見られ、SUS316L、SUS329J4Lでは隙間腐食の発生が認められた。



図42.隙間腐食試験片の浸漬試験後の外観(左:脱スケール前 右:脱スケール後)

表7に全面腐食、孔食試験結果、表8に応力腐食割れ試験結果、表9に隙間腐食試験 結果を示す。S-TEN1において腐食減量が認められた。その他の試験片では顕著な減量は 認められなかった。

材料	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	減量 (mg)	腐食速度 (mm/30年)	目視観察結果
S-TEN1	7.1796	6.8191	360.6	11.6	全面腐食
SUS316L	5.9637	5.9631	0.7	0.0	変化無し
SUS329J4L	5.8560	5.8553	0.8	0.0	変化無し
NSSC270	6.7153	6.7146	0.6	0.0	変化無し
M22	6.7152	6.7145	0.7	0.0	変化無し

表 7. 全面腐食、孔食試験結果

材料	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	減量 (mg)	腐食速度 (mm/30年)	目視観察結果
SUS316L	10.6001	10.5971	2.9	0.0	割れ無し
SUS329J4L	10.4755	10.4747	0.8	0.0	割れ無し
NSSC270	12.0293	12.0285	0.8	0.0	割れ無し
M22	11.9888	11.9882	0.6	0.0	割れ無し

表8. 応力腐食割れ試験結果

表 9. 隙間腐食試験結果

材料	試験前重量 (g)	試験後重量 (g)	減量 (mg)	腐食速度 (mm/30年)	隙間腐食 目視観察結果
SUS316L	17.8081	17.8056	2.5	0.0	あり(2/2)
SUS329J4L	17.4524	17.4515	1.0	0.0	あり(1/2)
NSSC270	20.0674	20.0661	1.3	0.0	なし
M22	19.7909	19.7900	0.9	0.0	なし

②硫酸性塩水噴霧試験

スクラバ側面には、SOx を吸収した海水が噴霧される。この環境を模擬するため、 海水と同じ濃度の塩化物イオンおよびスクラバ内と同等の硫酸性ガスを含んだ試料 水を噴霧する試験を行った。

(1) 試験材料:下記4種

・耐硫酸鋼 S-TEN1

・ステンレス SUS316L、SUS329J4L、NSSC270(SUS312L)

(2)試験片: 70×150×3mmの板状試験片×n3

試験片中央に TIG 溶接により溶接部再現(図43参照)

(3)試験条件

・試験溶液:19,000ppmC1⁻、800ppmS0₃²⁻、50ppmS0₄³⁻、pH 5.0

・温度:50℃

・噴霧量:1.5±0.5m1/80cm²/h

試験時間:720時間(30日間)

(4)試験方法

大気に曝された状態で海水濃度の C1⁻と、 スクラバ内環境の S0₃²⁻、S0₄³⁻を添加した 試料水を噴霧

(5)評価項目:重量変化、最大侵食深さ

(6)評価基準:腐食速度≦2mm/30年



図43. 試験片の外観

図44~47にS-TEN1、SUS316L、SUS329J4L、NSSC270試験片の初期、試験後、脱錆後の外観を示す。



図44. S-TEN1の外観(硫酸性塩水噴霧試験)



図45. SUS316Lの外観(硫酸性塩水噴霧試験)



図46. SUS329J4Lの外観(硫酸性塩水噴霧試験)



図47. NSSC270の外観(硫酸性塩水噴霧試験)

S-TEN1 は激しく腐食していることが分かる。SUS316L は中央の溶接部が腐食しており、 特に 4 辺をテープでマスキングしていたその下が隙間腐食を起こしている。脱錆後の写 真を見ると、錆が付着したその下も腐食されているのが分かる。

SUS329J4L 及び NSSC270 には腐食の跡が見られない。表10に重量測定結果と全面腐 食速度を示す。

the Dat				重量(g)		重量減少	计验示法	亚地府	会清安
BER.751J	鋼種	枝番	*** 医含素的 。	*护脸盆 ぃ	腐食生成物	(g)	6科特界1月1月 (二~2)		良还反
THUS			∎A,君哭刑ja	674,899,192, D	除去後 c	a−c(b)	(am)	(mdd)	(mm/yr)
S-1		п1	191.6021	198.6572	176.0476	15.555	0.81	6 40.1	3.0
S-2	S-TEN1	п2	191.4696	197.8413	175.9505	15.519	0.83	6 23.3	2.9
S-3		п3	191.1169	198.1580	173.6373	17.480	0.83	7 02.0	3.3
6L-1		n1	158.3624	158.3638	158.3603	0.0021	0.83	0.084	0.0004
6L-2	SUS3 16L	п2	158.2511	158.2521	158.2479	0.0032	0.82	0.130	0.0006
6L-3		п3	158.0352	158.0361	158.0309	0.0043	0.83	0.173	0.0008
J4L-1		n1	155.8277	155.8297	155.8281	-0.0004	0.84	0.0	0.0
J4L-2	SUS32 9J4L	п2	155.8692	155.8712	155.8698	-0.0006	0.84	0.0	0.0
J4L-3		п3	156.0443	156.0463	156.0448	-0.0005	0.84	0.0	0.0
270-1	NSSC 270	п1	178.6124	178.6141	178.6127	-0.0003	0.82	0.0	0.0
270-2		п2	178.4687	178.4706	178.4693	-0.0006	0.82	0.0	0.0
270-3		п3	178.3305	178.3327	178.3308	-0.0003	0.83	0.0	0.0

表10. 重量測定結果と全面腐食速度

表10の結果を平均して30年相当に換算した腐食速度を表11に示す。S-TEN1の全面腐食速度は91mm/30年で、≦2mm/30年の基準値を大幅に超えている。SUS316L、SUS329J4L、NSSC270の全面腐食速度は、いずれも≦0.1mm/30年で基準値より小さい。

 材料
 全面腐食

 S-TEN1
 91mm/30 年

 SUS316L
 ≦0.1mm/30 年

 SUS329J4L
 ≦0.1mm/30 年

 NSSC270
 ≦0.1mm/30 年

表11. 全面腐食速度(30年)

表12に局部腐食深さと局部腐食速度を示す。図48に S-TEN1と SUS316L の局部腐 食の断面を示す。SUS329J4L、NSSC270は局部腐食が発生していない。

式「E: 局部腐民床CC局部腐民症反						
材料	局部腐食深さ	局部腐食速度				
S-TEN1	793 μ m	285mm/30 年				
SUS316L	46 μ m	16mm/30 年				
SUS329J4L	0μ m	0mm/30 年				
NSSC270	0μ m	0mm/30 年				

表12. 局部腐食深さと局部腐食速度



図48.局部腐食の断面

③ 硫酸露点腐食試験

表6にスクラバ内部環境を示した。ガス導入部内面はこれに加えて、SO₃ガスが数十 ppm 程度含まれる。この濃度の硫酸露点は 140℃前後である。内壁温度が低いと、排気 ガス中に含まれる SO₃が排気ガス導入口に希硫酸として結露し、水分が蒸発して濃縮し 腐食すると考えられる。

この過程を模擬するために、試験片を200℃に加熱しておき、希硫酸を10分間に1回 その上に滴下し、水分が蒸発して濃縮し腐食する工程で試験を行った。

(1)試験材料:下記4種

・耐硫酸鋼 S-TEN1

- ・ステンレス SUS316L、NSSC270 (SUS312L)
- ・ニッケル合金鋼 M22(ハステロイ C22 相当)

(2)試験片:40×40×3mmの板状試験片×n1

試験片中央に TIG 溶接により溶接部再現(図49参照)

(3)試験条件

- ・試験溶液: pH 5.0、H₂SO₄水溶液
- ・温度:200℃
- ・滴下条件:4ml/10min(10分に1回滴下する)
- 試験時間:720時間(30日間)

(4)試験方法

ホットプレート上にて試験片を 200℃に加熱し、10 分に 1 回 4m1、pH5.0 の硫酸を 試験片に滴下する(図 5 0 参照)。

(5)評価項目:試験前後の重量変化、断面観察による最大侵食深さ測定

(6)評価基準:腐食速度≦2mm/30年



図49. 試験片の外観



図50. 硫酸滴下試験装置

図51に試験前後の試験片外観を示す。S-TEN1は全面腐食しているが、その他の材料 は変色しているものの、目立った腐食は見られない。





図52に局部腐食の断面を示す。S-TEN1、SUS316L、M22は腐食の進展がみられるが、 NSSC270はほとんど腐食していない。



図52.局部腐食の断面

表13に重量と局部腐食深さ測定結果、腐食速度計算結果を示す。全面腐食は、4種とも0.4mm/30年以下であり、腐食が少ない。一方、局部腐食速度は、STEN-1、M22、SUS316Lの順に大きく、NSSC270は外観の結果からわかるように腐食が少ないことが分かる。

材料	重量(g)			局部腐食深さ	全面腐食速度	局部腐食速度
	試験前(a)	試験後(b)		(μm)	(mm/30年)	(mm/30年)
S-TEN1	29.2939	29.3192	-0.0253	75	0.3244	27.0
SUS316L	24.3131	24.3129	0.0002	8.0	0.0026	3.0
NSSC270	27.4950	27.4950	0.0000	1.6	0.0000	0.6
M22	27.0627	27.0611	0.0016	11.6	0.0188	4.2

表13.重量変化、局部腐食深さ、腐食速度の評価結果

④ ノズルの寿命推定

洗浄水の流量を一定とするとき、ノズルの摩耗によって噴霧口が拡大すると、噴霧圧 力が低下する。4.2.4 節で述べた通り、ノズルの噴霧圧力が低下すると、液滴径が大き くなり、SOx 除去率の低下が懸念される。そこで、材料選定と交換頻度の予測すること を狙いとし、ノズル噴霧圧力の経年変化を推定する。

下記の条件でノズルの噴霧圧力の経年変化を推定した。

- (1) 噴射液:海水
- (2) 噴射流速:12m/sec
- (3) 噴霧圧力: 0.1MPa
- (4) 稼働率:100%
- (5) 材料: SUS316L、SUS329J4L
- (6) ビッカース硬度:SUS316L→200、SUS329J4L→320

図53に各材料のノズルの噴霧圧力の経年変化の推定結果を示す。



図53.ノズルの噴霧圧力の経年変化の推定

図示するように、ビッカース硬度の低い SUS316L の方が、SUS329J4L に比べて摩耗が 早く、噴霧圧力の低下が大きい。今後、下記の評価を実施して材料選定と交換頻度を予 測し、ライフサイクルコストの算出を行う。

- ・ノズル摩耗の実機試験
- ・噴霧圧力、液滴径、洗浄水流量の経年変化と SOx 除去性能の推定

表14に腐食試験の結果をまとめる。S-TEN1は採用困難であることが分かった。今回の評価条件はいずれも最悪条件を想定しているが、今後、スクラバの実使用条件の詳細調査を行い、残り4種の材料について、ライフサイクルコストが最小となるよう、引き続き検討する。

部位	試験	評価項目	S-TEN1	SUS316L	SUS329J4L	NSSC270	M22
		全面腐食速度(/30年)	12 mm	≦0.1 mm	≦0.1 mm	≦0.1 mm	≦0.1 mm
	硫酸性海水	孔食	-	なし	なし	なし	なし
スクラバ内部	浸漬試験	応力腐食割れ	-	なし	なし	なし	なし
側面•底面、 送水管		隙間腐食	-	あり	あり	なし	なし
	硫酸性塩水 噴霧試験	全面腐食速度(/30年)	90 mm	≦0.1 mm	≦0.1 mm	≦0.1 mm	-
		局部腐食速度	285 mm	16 mm	なし	なし	-
ガス導入部	硫酸露点	全面腐食速度(/30年)	0.3 mm	≦0.1 mm	-	≦0.1 mm	≦0.1 mm
内面	腐食試験	局部腐食速度	27 mm	3 mm	-	0.6 mm	4.2 mm
ノズル	摩耗推定	噴霧圧力変化 (0.1→0.05MPa)	-	5年	20年	-	-

表14. 各腐食試験結果のまとめ

4.3.2 Mg 電池の開発/改良

1) アルカリ供給の原理

アルカリ供給装置は、スクラバで排ガス中の硫黄分を回収して酸性化した洗浄水の再 生や規制海域外でクリーンな状態で船外排出したりするために必要な装置である。現 在、アルカリ供給装置として、水酸化ナトリウム水溶液(以下、苛性ソーダと表記)が 一般的に用いられている。苛性ソーダを用いたアルカリ供給装置では、苛性ソーダ補給 の制約(危険物、タンクローリー手配、10℃での凝固等)があり、限られた港湾での補 給となる。このため、大きな苛性ソーダタンクの設置が必要となり、アルカリ供給装置 の設置面積が大きくなる等の課題がある。

本開発では、アルカリ供給装置として、マグネシウム空気電池方式の適用を検討した (以下、Mg 電池と表記)。マグネシウム板は、従来の苛性ソーダと比較して、単位体積 当たりのアルカリ供給量が約 18 倍と大きく、生成アルカリ量当たりの単価が安い。こ のため、本方式のアルカリ供給装置は従来の苛性ソーダタンク方式と比較して、設置ス ペースが約 22%, ライフサイクルコスト(20年)が約 80% になると考えられる。

Mg 電池は、空気中の酸素を正極活物質とし、マグネシウム金属を負極活物質として用いた電池である。一般的に、電解液として塩水等の水溶液を、空気極にカーボン等の酸素還元触媒が用いられている。

Mg 電池の反応式を(7)~(9)式、および、図54に示す。

マグネシウム極	:	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	• • •	(7)
空気極	:	$1/20_2 + H_20 + 2e^- \rightarrow 20H^-$	• • •	(8)
全体	•	$Mg + 1/20_{2} \rightarrow Mg^{2+} + 20H^{-}$		(9)

マグネシウム極では、マグネシウム金属が電解液と反応し、マグネシウムイオンが生成し、電子が放出される。一方、空気極では、酸素・水が電子を受け取って、水酸化物 イオンが生成される。全体では、マグネシウムと酸素から水酸化マグネシウムが生成される反応で、その時の起電力は2.79Vである。



図54. Mg 電池の反応模式図と起電力

この起電力を用いて、Mg 電池では、電力(電圧×電流)を取り出している。図56に 古河電池株式会社から販売されている「Mgbox[®]」(図55参照)の環境温度25℃におけ る放電電流と出力の関係を示す⁵⁾。

なお、「Mgbox[®]」では、マグネシウム空気電池を4直列に接続している。



一般的に、畜電池は、最大出力が得られる電流(図56を例にとると、電流 5A が相当する)か、効率や寿命を考慮し、それ以下の電流で運転する。本開発である Mg 電池 式アルカリ供給装置では、マグネシウムをできるだけ多く溶解させて水酸化マグネシウムを生成することが目的である。

電圧および電力を取る必要がないため、マグネシウム電極と空気極を短絡させて大き な電流を取り出し、マグネシウムの溶解量を増やすことが重要である(図56を例にと ると、電流10A近辺の点が相当する)。

(8) 式に示したように、電子が1つ流れる毎に、水酸化物イオンが1つ生成する。 よって、1Aの電流を1時間流した時の水酸化物イオンの生成量(x mol)は下記(10) 式で表される。

x(mol)=電流(A)・時間(3600s)/ファラデー定数(A・s/mol) ・・・(10) ファラデー定数: 96845(A・s/mol)

1Ah の電流が流れた際の水酸化物イオンの生成量は 0.0373mol と計算され、スクラバ で吸収する二酸化硫黄の必要処理量に応じて、必要な電流量が変化する。

2) 開発目標

富士電機製作の Mg 電池式アルカリ供給装置試作機を用い、下記を目的に試験を実施 し、機能・性能を検証する。

アルカリ供給機能
 2課題抽出と改良

③運転方法・パラメータの最適化

④電極材料の寿命/耐久性検証

3) 試作機の概要

図57に本開発の評価に使用した Mg 電池式アルカリ供給装置試作機の装置構成図を 示す。また、図58~61に主要構成機器を示す。なお、本試作機は、陸上試験で用い られる674kWエンジンで発生する二酸化硫黄SO₂の量55.5mol/hの20% を Mg 電池で中 和することを目標として設計した。陸上試験では、アルカリ供給量を定量化することを 目的とし、製品化段階では、対象エンジンの規模に応じ、本装置を複数台設置し、アル カリ供給を行うことを想定している。

反応タンク(図58参照)の中にマグネシウム電極(図59参照)16枚と空気極(図 60参照)18枚を交互に配置し、両電極間の短絡通電は制御盤(図61参照)で行う構 成とした。反応タンクに供給する海水は、貯留タンクに貯め、循環ポンプにて循環させ た。海水のpH調整には、ポンプを用い、硫酸を貯留タンクに注入した。また、空気極 に供給する空気は、コンプレッサを用いた。試作機の主な仕様を表15に示す。マグネ シウム電極と空気極電極間の距離は調整可能な構造とした。







図58.反応タンクの外観



図60. 空気極の外観



図59.マグネシウム電極の外観



図61. Mg 電池制御盤の外観

項目	設計値	備考
反応タンク内容積	401 L	W 598×H 633× D 1060 mm
Mg 電極の総面積	8.1 m ²	0.253 m²/1 面 × 32 面
空気極の総面積	3.6 m ²	0.114 m²/1 面 × 32 面
電流密度	200 A/m ²	空気極の面積を基準とする
総電流	720 A	
アルカリ生成能力	26.9 mol/h	

表15. Mg 電池試作機の設計仕様

3) 試作機評価結果および考察

下記の手順①~④で操作を行い、電極間に流れる電流を計測した。

①反応タンクにマグネシウム電極と空気極を1組セットする。

②反応タンク内に海水を満水になるまで注水する。

③マグネシウム電極と空気極を接続し、短絡通電させる。

④マグネシウム電極と空気極間の接続を切る。

手順③における短絡電流は約 18 A であった。空気極 1 枚の片面の面積は 0.114 m²なので電流密度に換算すると、158 A/m²となった。これは、小型セルで得られた電流密度 200A/m² の約 79%である。

小型セルで得られた電流密度に達しなかった原因を調査した結果、図62に示すよう に、全ての空気極において、内部約20%に海水が浸水していることが分かった。浸水に より、空気極に空気が供給できず、空気極面積の20%が反応に寄与しなくなったことが、 設計値の79%しか電流密度が得られなかった原因と考えられる。



図62. 空気極の模式図と運転後の海水浸水状況

図63に空気極の組立図を示す。空気極内へ浸水した原因として、原理試作機では電 極が大きくなり、電極下部に大きな水圧がかかったことで、水が空気極を透過したため と考えられる。接着プレート~センターフレームにおける取付加工方法に難点があった ことが推定されたことから、空気極の構造設計を見直すことにより漏水は解決できるも のと考えられる。



図63.空気極の組立図

また、手順③において、マグネシウム電極付近から大量の気泡が発生していることが 観測された。水素検知器を用いてマグネシウム電極周辺の水素濃度を測定すると 1000 ppm 以上になり、この気泡が水素であることが確認された。

そこで、手順④により、通電を遮断したが、その後もマグネシウム電極付近から大量 の気泡が発生し続けた(水素濃度1000 ppm以上)。電流停止後の海水の pH 変化から試 算すると、水素発生量は1.6L/h となり、試作機にマグネシウム電極板を16 枚全てセッ トした場合には、水素が90L/h 発生すると考えられる。

水素の濃度が空気に対して 4~75%になると爆発の危険性があるため、水素が発生する 反応過程の考察や、水素発生速度の評価、水素発生の抑制方法の検討を実施した。 4) マグネシウム電極における水素発生現象の原因調査

マグネシウム電極を空気極と通電したときにアルカリが生成される反応を再掲する。

マグネシウム電極: Mg →	$Mg^{2+} + 2e^{-}$	· · · (7)	E = -2.36 V
空気極: 2e ⁻ + H ₂ O + 1/2O ₂	\rightarrow 20H ⁻	••• (8)	E = +0.40 V

水素が発生する反応として、下記の反応式(8) が考えられる。反応式(8) で は、酸素が介在しないため、反応式(8) はマグネシウム電極上で起こりうる反応で ある(一般的に自己放電と言われる)。図64に自己放電反応過程の模式図を示す。

水素発生: $2e^{-} + 2H_20 \rightarrow 20H^{-} + H_2$ ・・・ (8) 'E = -0.82 V



図64. マグネシウム電極の自己放電反応過程

反応式(8) 'が起こりやすくなる原因として、下記が考えられる。マグネシウム表面の過電圧が高く、通常は、反応式(8) 'は進まない。一方、試験機評価では、大量の海水を使用したことで、海水中に微量に含まれる鉄等の成分がマグネシウム表面に析出し、触媒として働き、反応式(8) 'が進んだと考えられる^{6),7)}。

そこで、鉄等の成分を含まない、食塩水を電解質とした場合のマグネシウム電極の表面と目視比較した結果、海水を電解質とした場合はマグネシウム電極表面がより変色していることが分かった。蛍光X線による表面分析を試みたが、マグネシウムのピークが強すぎたため、表面析出物の組成同定は困難であった。

表面析出物の触媒作用が強い場合、マグネシウム電極と空気極の通電を遮断してもマ グネシウム電極内での反応は継続し、水素が発生し続けることが考えられる。鉄等の成 分がマグネシウム表面に析出することを抑制すれば、水素発生のリスクを低減すること が可能と考えられる。

以上の水素発生原因調査結果から、湿式スクラバの洗浄水として海水使用が前提となっていた陸上試験に対して、安全上の観点で Mg 電池試作機を供することが困難、との 判断に至った。

5)運転方法・パラメータの最適化

今後、Mg 電池試作機自体の改良や、海水を使用しない運転方法を検討するにあたり、 小型セル(図65参照)を用いて、主要性能パラメータである電解液の pH および水温 を再評価することとした。

また試作機の陸上試験において確認予定であった、マグネシウム電極と空気極間の距 離についても評価を行った。



図65. Mg 電池小型セルの外観(容量約500ml)

①電解液温度

電解液温度を 25℃, 32℃, 40℃の 3 条件で評価を行った。電解液温度以外の試験条件 は、表16 で示す試験条件1 で行った。

各電解液温度における短絡時(マグネシウム電極と空気極間の電圧を 0V時)に流れ た電流を表17に示す。電解液温度が高いほど、電流がわずかに増加したが、大きな差 は見られなかった。Mg 電池の本実験系においては、電解液抵抗の温度依存性が小さい水 溶液系電解液を用いているためと考えられる。温度依存性が小さかったため、以降の実 験は「25℃」で行った。

表16. Mg 電池の試験条件1

項目	試験条件
マグネシウム電極利用面積	64cm ²
空気極利用面積	32cm ²
電極間距離	1cm
電解液	塩化ナトリウム 3.5wt%水溶液、pH7.0

表17. 短絡時電流の電解液温度依存性

電解液温度	短絡電流(mA/cm²)
25°C	19. 7
32°C	20.0
40°C	20. 9

②電解液の pH

塩化ナトリウム 3.5wt%溶液に 0.1N 硫酸を加え、pH を 4.0 に調整し、短絡電流を流した。電流が流れるにつれ、前述の反応式(8)が進行し、水酸化物イオンが生成するため、時間と共に電解液の pH が大きくなる。

表18に、短絡電流を流し続け、pHが4.0~10.0到達した時点での短絡電流を示す。 なお、電解液温度25℃以外の試験条件は、前述の試験条件1で行った。pH5.0~10.0に かけて、pHと短絡電流に大きな差は見られなかった。

рH	短絡電流(mA/cm²)
4.0	18.8
5.0	17. 2
6.0	16.6
7.0	16.6
8.0	16.0
10.0	16.6

表18. 短絡電流の pH 依存性

③電極間距離

マグネシウム電極と空気極間の距離を 1cm, 2cm, 3cm の 3 条件で評価を行った。電極 間距離以外の試験条件は、前述の試験条件 1 で行った。

表19に、各電極間距離における短絡時(マグネシウム電極と空気極間の電圧を0V 時)に流れた電流を計測した結果を示す。電極間距離が長いほど、短絡電流は低下し、 電極間距離が 3.0cm では、1.0cm の約 70%の電流となった。電極間距離が短いほど、電 解液抵抗が低下し、短絡電流を多く流すことができる。

一方、電極間距離が短いと、Mg 電池試作機においては、海水流量によっては、反応タンクに流れる海水等が偏在し、マグネシウム溶解反応に面内分布が生じ、電流が小さくなる可能性もある。Mg 電池試作機(図66参照)において、海水流量、電極間距離を変更した評価を実施し、最適な設計値を求める必要がある。

電極間距離	短絡電流(mA/cm²)
1. Ocm	19. 7
2. 0cm	16. 9
3. Ocm	14. 4

表19. 短絡時電流の電極間距離依存性



図66. Mg 電池試作機の組立図(上面)

6) 電極材料の寿命/耐久性検証

陸上試験で評価する予定だった電極材料の寿命/耐久性の評価を小型セルで行った。

図67に、小片のマグネシウム極と空気極を短絡し、連続運転試験を実施した結果を 示す。運転開始から26時間後まで電流量が変わらず、安定に電流を取り出せることが 分かった。26時間経過後、電流が徐々に減少し、39時間後に電流量が急減した。

図68に39時間運転後のマグネシウム電極を示す。マグネシウム電極は電解液の浸 漬水位までほぼなくなっており、電流量の急減は、マグネシウム電極がなくなったため と考えられる。

以上、本方式において、マグネシウム電極がなくなるまで運転可能であり、Mg 電池目 標の12時間以上の運転には、マグネシウムが十分あれば運転可能なことが分かった。



図67. Mg 電池の電流-電圧特性



図68. 試験後のマグネシウム電極(左)、試験前のマグネシウム電極(右)

7) まとめと今後の課題・計画

マグネシウム空気電池式アルカリ供給装置を評価し、 ①実機適用に十分なアルカリ供給能力があること ②水温,pHに影響なく、性能を発揮できること ③電極間距離が小さいほど、性能が向上すること ④実機適用に十分な耐久性があること が分かった。一方、

①空気極への電解液の入り込みによる性能低下 ②水素発生 という課題が見つかった。

今後、下記の対策を実施し、Mg 電池式アルカリ供給装置の実機適用に向けて取り組む 所存である。

①空気極への電解液の入り込み防止

②空気極に使用している活性炭シートの撥水処理

③水素発生の抑制

④電解液の組成検討

現在、Mg 電池の開発は産官学で活発になされており、水素発生の抑制,自己放電の低減は、重要な課題の一つである。マグネシウム合金や電解液開発等による水素発生の低減についても研究が進められている⁸⁰。 今後、研究の進展について調査し、本 Mg 電池 式アルカリ供給装置へ適用可能か判断する。

4.3.3 SO₂/CO₂計の開発/改良

1)背景と狙い

EGCS ガイドライン¹⁾において、排ガス浄化性能を表す指標として SO₂/CO₂ガス濃度比の規制値が記載されており、SOx スクラバ出口での SO₂、CO₂の2成分ガス濃度について 連続監視が義務付けられている。

計測方式については同ガイドライン内で定められており、SO₂ガス計測は NDIR(波長 非分散型赤外線吸収方式)あるいは NDUV(波長非分散型紫外線吸収方式)、CO₂ガス計 測は NDIR による。また、これらの原理と同等以上の結果を示すその他の装置または計 測方式については、主管庁の承認を条件に使用することができる。

NDIR に基づく分析計は、陸上の排ガス計測器の一種として普及しているが、一方で船 舶搭載用途としては課題がある。すなわち、排ガス中の水蒸気による光吸収が計測値に 影響を与えるため、水蒸気を除去する排ガス冷却装置が前処理装置として必要となり、 装置が大型になり船内スペースを圧迫する。また、光源の変動(主に発光量の低下)の 影響があるため、頻繁な校正が求められる。

波長可変半導体レーザ吸収分光方式(以下、レーザ式とする)は、後述する測定原理 から水蒸気による光吸収の影響を受けにくく、また光源の変動を補正できるため、上記 の課題を解決可能な方式である。富士電機はこれまでに、陸上プラントの排ガス監視、 燃焼制御等の用途でレーザ式ガス分析計を製品展開してきた。このたび、EGCS ガイドラ インを満足する排ガス計測器の小型化・保守性向上を目的として、レーザ式ガス分析計 を船舶搭載用途に改良開発することとした。

なお、EGCS ガイドラインは 2015 年の MEPC68(第68回海洋環境保護委員会)にて一 部が改正されている。排ガス計測に関する旧版⁹⁾からの改正内容は、湿り状態における CO₂の計測方法を導入するものである。この改正は我が国提案が採択された成果である。 富士電機はレーザ式による計測原理の説明や湿りガスの CO₂計測データの提供など、主 に技術的な側面から我が国提案内容を支持、補強した。

2) レーザ式排ガス分析計の構成と測定原理

レーザ式による排ガス分析計の構成について説明する。図69に構成例を示す¹⁰⁾。

本例で示す分析計は、発光器、受光検出器、測定光路、パージガス供給部、データ処 理部などで構成される。発光器には光源が内蔵されている。光源には、波長が単一であ り、かつ波長スペクトル線幅の狭い分布帰還型(Distributed Feedback : DFB)レーザ などが用いられる。

受光検出器には受光素子が内蔵されている。受光素子には、光源の波長に感度を有す るフォトダイオードや光導電素子などが用いられる。パージガスは、排ガス中のダスト やミストといった汚れから発光器および受光検出器を保護するために用いられる。デー タ処理部では、レーザ光の吸光からガス濃度を演算し、出力する機能を有する。



図69. レーザ式による排ガス分析計の構成例

次に計測原理と方法について説明する。SO₂、CO₂などの各種ガス分子は、分子を構成 する原子種や結合エネルギーが異なることから、固有の赤外線スペクトルを有する。

図70に、各種ガスの吸収波長領域と、CO₂の吸収スペクトルを示す。赤外線の吸収 スペクトルは、量子化された分子の振動準位および回転準位の間の遷移に対応している ため、離散的な線スペクトルとして存在している。

レーザ式では、計測対象ガスの線スペクトルと他ガスの線スペクトルを比較して、測 定対象ガスが単独で存在する線スペクトルを選び、その線スペクトルと一致する発光波 長のレーザ光源で測定することにより、他ガスの干渉を受けない測定ができる。

一方、従来の NDIR 方式では、光源の波長スペクトルが連続的であることから、測定 対象ガスと他ガス(たとえば水蒸気)の影響を受けて濃度指示値が不確かとなる。した がって、NDIR 方式では困難である湿り状態の排ガス測定が、レーザ式によれば原理的に 可能となる。



図70. 各種ガス分子の赤外線吸収スペクトル

図69において、発光器から照射されたレーザ光は、測定光路上にある排ガスを透過 して、受光検出器で検出される。このとき、レーザ光はランベルト・ベールの法則に基 づき煙道内の排ガスに含まれる計測対象ガス濃度に応じて吸収され、受光検出器に到達 する。この受光量を検知し、煙道内のガス濃度を計測する。ランベルト・ベールの法則 は以下の数式で表される。

 $I(L) = I_0 e \ge (-k n L)$

- *I (L)*:受光強度
- I o: 照射強度
- k:比例係数
- n:計測ガスの濃度(密度)
- L:計測光路長

レーザ式の長所は、NDIRと比較して他ガスの影響を受けにくいだけでなく、光源の変動を装置の内部で自ら補正できるため、校正ガスを用いた頻繁な校正を必要としないという点にある。光源に用いられる DFB レーザは、発光波長が単一であるだけでなく、駆

動電流や制御温度によって波長可変となる特徴を有する。そこで、測定対象ガスの吸収 スペクトルに対して、吸収強度が最大となる波長での分析と、吸収強度が小さい波長で の分析を交互に行うことが可能となる。

これらの分析の比率からガス濃度を演算することにより、光源の出力変動がキャンセルされるため、光源の変動の影響を受けにくくなる。このような分析方法を差分吸光法と呼び、波長可変レーザを用いれば波長フィルタなどの追加部品を用いなくとも実現可能である。このような方法により、レーザ式においては光源の劣化や、測定光路上のミストやダストによる光散乱の影響を低減しつつガス濃度を計測できるため、耐環境性能に優れた方式である。

3) 船舶搭載用途における設置方式検討

レーザ方式の排ガス分析計を船舶に搭載するために、陸上用とは異なる課題に着目 し、方式検討を実施した。表20に方式比較を示す。陸上用の方式としては主に左側に 示す直接挿入式が適用されている。直接挿入式では、ダクトの両端に発光部と受光部を 設置し、レーザ光をダクトに対し横断するように照射する。

この方式によれば、排ガスの採取が不要であり、その場でガス濃度を計測できるため、 高速応答やメンテナンスが容易であるといった特長を有する。しかし、船舶用に適用す るには、以下のような問題点がある。

- ・煙道に発光部と受光部を取り付けた後に、光軸調整が必要となり、設置に手間がか かる。
- ・船舶は陸上より振動が大きく、場合によっては共振によって光軸ずれが発生するお それがある。
- ・校正のために一時的にダクトから取り外す必要があり、再設置・調整も含めて手間がかかる。

比較項目/方式	直接挿入式	バイパス式
光軸調整	× 設置時に調整が必要	○ ガスセル一体型のため出荷時調整のみ
耐振動・衝撃	× 共振により光軸ずれのおそれあり	○ 光軸調整機構レスで耐性強化
光学系保護	○ エアパージによる保護	△ エアパージ不可能のためフィルタで保護
現場での校正	× 発光部、受光部を取り外す必要あり	○ ガスセルが校正セルを兼ねる
構造	光軸調整機構 発光部 エアパージ ガスの方向	ダクト ガスの方向 予定工 発光部

表20. 船舶搭載用レーザ方式分析計の設置方式比較

以上のような問題点を解決するため、表20の右に示すバイパス式を提案した。バイ パス式は、排ガスの一部をガスセルに流通し、ガスセル内の排ガスをレーザ光で分析す る。この方式によれば、直接挿入式の問題点を解決可能である。すなわち、

- ・発光部、受光部、ガスセルは一体であるため、出荷時に光軸調整が済む。したがって、 設置時の光軸調整を必要としない。
- ・光軸調整の機構を必要とせず、受発光部がガスセルと接続して一体となっているため、 振動や衝撃の影響を受けにくい。
- ・ガスセルに流入する排ガスを遮断し校正ガスを流通することによりその場で校正が可 能であり、取り外す必要が無い。

以上の理由から、船舶用途としては直接挿入式と比較してバイパス式が適すると判断 し、バイパス式を選定した。

4) 目標仕様

湿式スクラバ出口での排ガス中 SO₂、CO₂を連続監視するレーザ式分析計は、対象の2 成分について、1台の計測器で対応可能とすることを開発コンセプトとした。

表21に目標仕様を示す。EGCS ガイドライン¹⁾、および同ガイドラインが参照している NOx テクニカルコード¹¹⁾を満足することとした。

項目	目標
測定項目	SO ₂ , CO ₂
測定方式	バイパス式
測定レンジ	$\begin{array}{c} SO_2: 0-3 \ 0 \ 0 \ p \ p \ m \\ CO_2: \ 0-1 \ 0 \ v \ o \ 1 \ \% \end{array}$
応答時間	285秒以下
正確さ	読み値の±2%または±0.3%F.S. の大きい方以内
精度	校正点の10回繰り返し応答の2.5倍標準偏差 が±1%F.S.以内
ノイズ	10秒間での最大値と最小値の差が2%F.S. 以内
ドリフト	ゼロ : ±1%F.S.以内(1時間) スパン: ±1%F.S.以内(1時間)

表21. レーザ式 SO₂/ CO₂分析計の目標仕様

4)技術課題と対策

レーザ方式によるガス分析技術はほぼ確立しており、既に陸上での排ガス監視や燃焼 制御用には直接挿入式による製品が展開されている。しかし、このたびの船舶用途には、 特有の技術課題がある。表22に技術課題と対策を併せて示す。

課題	対策
SO ₂ 、CO ₂ の2成分 ガス濃度の同時計測	2種類のレーザ、受光素子の適用と レーザ光を結合、分離する光学系設計
SO_2 ガスの高感度検出	量子カスケードレーザの適用
排ガス中のミスト・ダストからの 光学系保護	採取部の追加によるミスト・ダスト除去

表22. レーザ式 S0₂/ C0₂分析計の技術課題と対策

S0₂、CO₂の2成分ガス濃度の同時計測

従来のレーザ式ガス分析計は、レーザが特定の1波長のみで発光することから、2成 分を計測する場合には2台の装置が必要であった。今回は、SO₂とCO₂の2成分ガス濃度 を1台の装置で同時に計測することとしている。SO₂とCO₂はガスの吸収波長帯が異なる ため、レーザを共通化することは不可能である。

そこで、レーザは2種類用意し、受光素子もそれぞれの波長に感度を有する2種類と した。装置として1台にまとめるために、発光部では2本のレーザ光を近接した光軸す る光学系とした。また、受光部では2本のレーザ光を分離して、各受光素子に入射する 光学系とした。

・SO₂ガスの高感度検出

S0₂ガス濃度の計測においては、スクラバ出口での濃度が通常 10ppm 以下のオーダで あり、高い検出感度が要求される。S0₂ガスの吸収強度が最も大きい、すなわち最も高 い感度が得られる波長帯は、振動回転遷移の基本バンドが存在する中赤外領域(7~8 µm)である。そこで、この波長帯において、スペクトル線幅の狭いレーザを発光可能 な量子カスケードレーザを採用し、高感度化を図っている。

・排ガス中のミスト・ダストの影響低減

バイパス方式は、前述の方式比較結果から船舶用途に適すると結論づけたが、排ガス 中のミスト・ダストによる光学系の汚染が課題として残っている。レーザ素子や受光素 子を保護するために、光を透過する窓板で排ガスから隔絶する。

しかし、その窓板が汚染すると光が透過しなくなり分析が不可能となる(図71参 照)。直接挿入式では、窓板からダクトの間をエアパージすることにより汚染を防止し ているが、バイパス方式ではエアパージをすると採取した排ガスと混合し希釈されるた め、計測が不正確となる問題がある。

そこで、今回は排ガスを採取する部分でフィルタによりミスト・ダストを予め除去し ておくこととする。また、排ガス中の水蒸気で結露しないように、ガスセルを含めたガ スの流路を加温・保温する。このようにしてミスト・ダストによる汚染防止を図る。



図71. 排ガスにより窓板が汚染した様子(左)および清掃により回復した様子(右)

4) 試作設計

前節で述べた目標仕様を満足し、技術課題に対する対策を考慮して設計を実施した。 図72に発光部、受光部、ガスセル、回路の構成を示す。発光部には CO₂ ガスの吸光波 長で発光する DFB レーザと、SO₂ ガスの吸光波長で発光する量子カスケードレーザが内 蔵されており、レーザ駆動制御回路により独立に温度制御と電流制御がされる。また、 2本のレーザ光を平行光に変換し、1本の光軸に重ねる光学系となっている。

受光部には、DFB レーザの波長に感度を有するフォトダイオードと、量子カスケード レーザの波長に感度を有する光導電素子が内蔵されており、受光信号は受光信号処理回 路にて濃度値に換算される。また、1本の光軸に重なった2本のレーザ光を分離し、そ れぞれの受光素子に入射される光学系となっている。

レーザ光は、ガスセルの両端に取り付けられた光透過性の窓板を透過し、ガスセルを 貫通する。ガスセルには排ガス流入出口が設けてあり、煙突から排ガスの一部を採取し て流通させる。ガスセルは、排ガス中の水蒸気が結露しないように 100℃程度に加温・ 保温されている。



図72.発光部、受光部、ガスセル、回路の構成

次に、排ガスの採取部について図73を参照して説明する。煙道の軸中心付近に吸引 ロを設けて吸引した排ガスは、ジェットノズルで流速を上昇し、衝突板に衝突すること によりミスト(水滴)をドレンに変換して除去する(インパクタ構造)。

さらに、ろ紙を用いてダスト(粒子状物質: PM)を除去する。採取部全体はヒータ で100℃程度に加温・保温することにより水蒸気の結露を防止し、SO₂の溶解損失を発生 させないようにする。

このようにしてミストとダストが除去された排ガスが加熱導管を介してガスセルに流入する。



図73. 採取部の構成

5) 陸上試験

前節で述べた設計に基づき試作した分析計を、陸上試験により評価した。表23に評価項目と目標を示す。排ガス中のミスト・ダストからの光学系保護については、図72 で示した窓板が、排ガスによって汚染するとレーザの透過率の低下、ひいては受光光量 が低下する。そこで、受光光量の低下率を評価指標とした。

また、レーザ式の計測精度については、NDIR 式との同時計測により、SO₂および CO₂の濃度指示値について同等性を評価する。これらの2項目について定量的な目標を設定し、評価を実施した。

表23.陸上試験での評価項目と目標

評価項目	目標
排ガス中のミスト・ダストからの 光学系保護	試験期間中の受光光量低下率≦80%
NDIR式とレーザ式の同等性	SO ₂ 、CO ₂ 濃度指示値の誤差≦2%F.S.

図74に評価構成を示す。レーザ式とNDIR 式の両方を設置し、比較評価ができる構成としている。湿式スクラバで浄化されたディーゼルエンジンの排ガスが、直径 300mmの煙道を通過して大気中に放出される。

EGCS ガイドラインが参照する NOx テクニカルコードにしたがい、煙道直径の 10 倍以 上となる位置にレーザ式および NDIR 式の排ガス採取口を近接して設け、同時にガス濃 度計測が可能である。レーザ式の構成は、前節で述べたものに加えて、NDIR 式との同等 性の比較のため、ドライ換算用の水分計がガスセルに追加されている。また、光学系の 保護に関してエアパージの効果を検証するため、エアパージが可能な構成としている。



図74. 陸上試験における評価構成



図75、図76に、現場に設置された装置の状況を示す。

図75.陸上試験におけるレーザ式分析計の採取部の状況



信号処理部 受光部 図76.陸上試験におけるレーザ式分析計の状況

6) 評価結果

図77、図78、図79に評価結果を示す。

図77は、試験期間中の受光光量の傾向を評価した結果である。陸上試験は5~6月 と7~8月の2つの期間に断続的に行われた。前半ではエアパージを実施し、後半では 実施しないことによりエアパージの影響を比較している。

グラフは、湿式スクラバおよび分析計の稼働時間(稼働していない時間を除いている) に対する受光光量の推移を示している。前半の試験期間での受光光量低下率は1.1%/ 日、後半では1.2%/日となり、試験期間中の稼働時間9.5日に対する受光光量低下率 は11%となり、目標の80%以下をクリアしたため、採取部による排ガス中のミスト、 ダスト除去は十分に機能していると結論付けた。 また、エアパージの有無による受光光量低下率に大きな違いは見られなかった。一方 で、エアパージは前述のようにガスセル中の排ガスを希釈して測定を不正確にする影響 がある。したがって、本評価の結果からエアパージは不要という結論に達した。

本結果から、光学系のメンテナンスについては少なくとも2~3か月は不要であると 推定できるが、製品化するまでにはさらに長期的な受光光量の評価を実施し、メンテナ ンス期間を見極める必要がある。



図77.陸上試験における受光光量低下率の評価結果

図78は、NDIR 式とレーザ式の CO_2 濃度計測における同等性比較結果である。最大誤差は+1.5% F.S. となり、目標である誤差2%以下をクリアした。



図78.陸上試験におけるCO₂計測の同等性評価結果

図79は、NDIR 式とレーザ式の SO₂ 濃度計測における同等性比較結果である。双方の 分析計が 20ppm 程度の低濃度 SO₂を検出し、計測できているが、誤差としては最大-2.6% F.S. となり、目標を超過する結果となった。



図79. 陸上試験における SO₂計測の同等性評価結果

本結果から、レーザ式における SO₂ 計測の精度に課題が残るため、改良が必要である ことが明確となった。

7) 試作機の改良

レーザ式 SO₂計測の精度の改良を目的として、表24に問題点と対策をまとめた。

表24. SO2計の精度に関する問題点と対策

問題点	対策
レーザ駆動回路とレーザ素子間のケーブル	レーザ駆動回路を発光部に内蔵することに
にノイズが混入し電流制御の精度が低下	よりノイズを低減し、電流制御精度向上
量子カスケードレーザの駆動電流が大きい	回路設計の修正により
ため、駆動電流の増幅時に歪が発生	駆動電流の歪を低減
受光素子(光導電素子)の感度不足	受光素子を高感度な光起電力素子に変更

評価は、ガスセルに校正ガス(ゼロガスとして窒素ガス、スパンガスとして窒素ベースの SO₂ガス)を交互に流通し、フルスケールに対するノイズを計測することにより実施した。図80に評価結果を示す。改良前と比較して、改良後は大幅にノイズが低減した。現在、長期的な安定性の評価を実施中であり、今後は船上試験等を通じて再度精度の向上を評価し、改良の効果を確認する。

また、採取部周辺の配管についても改良を実施している。装置全体をコンパクトにま とめるために、図74に示した採取部、ポンプ、吸引ポンプ等をひとつのユニットとし た。ユニットの外観を図81に示す。また、図82に示すように、排ガス中の水蒸気を 低減して計測精度を高めるための電子除湿器も追加している。このユニットについて も、船上試験等を通じて機能の検証および性能確認を進めていく。


図80. SO2計の改良結果

改良前(上)と改良後(下)



図81. 排ガス採取ユニット外観



図82. 電子除湿器 (ユニット内設置)

8) まとめと今後の展開

EGCS ガイドライン¹⁾を満足し、かつ従来の NDIR 方式より小型で低メンテナンスを実 現可能なレーザ式の SO₂、CO₂分析計試作機を設計・製作し、陸上試験での評価を実施し た。結果としては概ね目標どおりであったが、SO₂計の精度に課題があることが明確に なり、改良を実施した。また、計測安定性向上・保守頻度低減のため、排ガス採取ユニ ットの改良を実施した。本事業での開発により、製品化までに必要な技術が確立できた と考える。今後は、製品化に向けて船上試験、同等性試験等を通じて、船舶用途のレー ザ式分析計として長期的な信頼性を確立していく。

5. 目標の達成状況

5.1 EGCS 監視制御盤の試作

EGCS (Closed loop)の監視制御盤を設計、試作した。具体的には、三井造船株式会社 玉 野事業所内の試験設備において、既設機器および既設動力・制御盤を活用/改造して、EGCS (Closed loop)の試験環境を構築した。

監視制御盤に組み込んだ監視制御ソフトにより、2種の排ガス分析計(SO₂/CO₂計)および 排水性状計測器(温度計、流量計、圧力計、水位計、pH計)により、排ガスおよび排水のリ アルタイム監視を行った。また、スクラバでの使用水量やアルカリ(苛性ソーダ)投入量等 の運転パラメータについて、計画通り制御ができることを確認した。

5.2 陸上試験

EGCS (Closed loop) と舶用ディーゼルエンジン(単気筒:約0.7MW) との組合せ試験を実施し、各構成機器の機能・性能を検証した。まず、排ガス浄化機器については、現状の Closed loop の課題である洗浄水汚濁を防止するため、ESP を湿式スクラバの前段に配置したが、排ガス中のダスト濃度が想定よりもはるかに低かったことから、集塵性能および洗浄水汚濁防止効果の定量的評価が困難であった。

次に、洗浄水性状調整機構については、EGCS 監視制御盤により、湿式スクラバ循環洗浄水の水量、水温および pH の最適制御を行った結果、設計ポイントにおいて SO₂(ppm)/CO₂(% v/v) は 2~3 を示し、EGCS ガイドライン¹⁾の ECA 規制値[SO₂(ppm)/CO₂(% v/v) \leq 4.3]を満足する性能を達成した。

但し、後述の事由により、Mg 電池を陸上試験に供することができなかったため、Mg 電池 および苛性ソーダタンクから供給される、アルカリ量の最適配分比の検証はできなかった。

さらには、現行の国際規則で規定されている排ガス測定方式であるサンプリング式ガス分析計(NDIR)とレーザ式 SO₂/CO₂計試作機との性能比較評価を行った上で、両者にて、湿式 スクラバの洗浄排ガスが ECA 規制値を満足することを実証した。

5.3 製品化開発

①湿式スクラバの開発

陸上試験の結果を受けて、従来技術の7.5倍となる処理風速にて試設計を行った。内部構

造の最適化検討、シミュレーションによる流体解析の結果、S0x 除去性能と圧力損失について、目標仕様を両立させることが可能であることが分かった。

また、5~10MWのエンジンを対象とした試設計の結果、富士電機の従来設計と比較して体 積比 50%以下を達成可能、との見通しを得た。

なお、本体およびスプレーノズルの材料に関して、5種の鋼材候補を選定し、3種の腐食 モード評価を行った結果、S-TEN1は採用困難であることが分かった。

②Mg 電池の開発/改良

社内試験により、電池ユニットにおける空気極およびマグネシウム電極の課題を抽出し、 対策を検討した。後者については、海水中の金属イオン等による水素発生現象の抑制に関し、 早期対策が困難であったことから、陸上試験での評価を中止した。なお、小型セルによるマ グネシウム電極の寿命試験の結果、連続運転に関する目標仕様(12時間以上)を達成した。 ③S0₂/C0₂計の開発/改良

陸上試験において、光学系保護機構の目標仕様を満足する結果を得た。また、SO₂ 計測の 精度に関する課題を抽出し、光学系保護機構を含めた陸上試験機の改良を行った。改良効果 の社内検証を完了し、フィールド試験を開始している。

6. 今後の予定

6.1 湿式スクラバ

本事業において確立した新規設計技術を基に、20MW級のエンジンを対象とした試設計を行い、2016年度内に大幅な小型化を可能とする第2世代の製品ラインアップを決定する。

また、選定した候補材料によるライフサイクルコストの試算・検証を行う。

6.2 Mg 電池

今回の試作機検証で明らかとなった電池ユニットの技術的課題に対して、引き続き、研究 開発を行い、2018年度~2020年度での市場投入を目指す。

6.3 ESP

陸上試験での性能検証が困難であったことから、試験対象エンジンを変更して、引き続き、 小型化(高風速化)の研究開発を行う。また、湿式スクラバとの組合せ以外のアプリケーションについても検討し、2018年度~2020年度での市場投入を目指す。

6.4 SO₂/CO₂計

2016年度内での製品化完了に向けて船上試験、同等性試験等を実施する。フィールド試験の結果を通じて、船舶用途のレーザ式分析計として長期的な信頼性を確立していく。

7.まとめ

本事業において、3種の開発機器を組み合わせた EGCS (Closed loop) について、陸上での実運転評価により、実船搭載に向けて必要な知見を蓄積することができた。特に、市場要求の高い、湿式スクラバおよびレーザ式 S0₂/CO₂計については、2016 年度内の製品化完了・販売開始を目指して、残された技術的/事業的課題の解決を図る所存である。

8. 謝辞

本研究開発は、日本舶用工業会並びに日本財団の助成事業による受託開発である。また、 研究開発の過程において、三井造船株式会社には陸上試験設備の供与や EGCS の運転制御に について、今治造船株式会社には、湿式スクラバの試設計について数多くの御協力を頂いた。 ここに感謝の意を表する。

【参考文献】

- 1) International Maritime Organization, RESOLUTION MEPC. 259(68), 2015 GUIDELINES FOR EXHAUST GAS CLEANING SYSTEMS.
- 2) 乾貴誌ほか、「舶用機関における電気集塵式PM低減技術」、日本マリンエンジニアリング学会誌 48(4),111-116(2013).
- 3) 乾貴誌ほか、「SOx・PM 規制対応 EGCS の実船搭載試験」、日本マリンエンジニアリング 学術講演会要旨集, 109-110(2014).
- 4) 益田晶子ほか、「湿式スクラバー排水に含まれる多環芳香族炭化水素の蛍光分析」、日本マリンエンジニアリング学術講演会要旨集、51-52(2014).
- 5) 伊藤彩乃ほか、「非常用マグネシウム空気電池『Mgbox®』の評価試験」、FB テクニカ ルニュース、No. 70 号(2014.11).
- 6)和田悟朗、「マグネシウムの腐食反応(第7報)水溶液中にマグネシウムより貴なる金属のイオンが存在する場合について、その濃度の影響」、日本化学雑誌、第76巻(1954).
- 7)神谷信行、「マグネシウムペレットによる水素発生と有機化合物、無機イオンの還元に 関する研究」、水素エネルギーシステム、第17巻(1992).
- 8) マグパワー・システムズ・インコーポレイテッド、「電池/燃料セルの性能を向上させ るための方法および生成物」、特表 2004-537151、2004-12-9.
- 9) International Maritime Organization, RESOLUTION MEPC. 184(59), 2009 GUIDELINES FOR EXHAUST GAS CLEANING SYSTEMS.
- 10) 乾貴誌ほか、「排ガス浄化システム(S0x スクラバ)の小型化技術」、日本マリンエン ジニアリング学会誌 50(3),324-331(2015).
- International Maritime Organization, RESOLUTION MEPC. 177(58), NOx Technical Code 2008.



「この報告書は BOAT RACE の交付金による日本財団の助成金を受けて作成しました」

(一社)日本舶用工業会

 $\overline{ au}$ 105–0001

東京都港区虎ノ門一丁目13番3号(虎ノ門東洋共同ビル) 電話:03-3502-2041 FAX:03-3591-2206

http://www.jsmea.or.jp