

船舶エンジンSCRシステム用尿素水の品質管理のための簡易迅速測定 コンパクト水質計LAQUAtwin pHメータを用いた尿素水の品質評価

Simple and Quick Quality Confirmation Method of Aqueous Urea Solution for Marine SCR System
Evaluation of Alkalinity of Aqueous Urea Solution with LAQUAtwin pH Meter

桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

船舶ディーゼルエンジンから排出される窒素酸化物(NO_x)を除去するSelective Catalytic Reduction (SCR)システムで還元剤として用いる40%濃度尿素水は、塩酸による中和滴定により求めたアルカリ度で品質を管理することが国際規格ISO-18611で定められている。しかしながら、中和滴定は手間や時間がかかる上、船上で化学実験操作を行うには専門の知識や技術を持ったクルーや作業場所の確保が困難である。本稿では、コンパクト水質計LAQUAtwin pHメータを用いて尿素水の劣化状態を迅速に且つ簡易に評価できる手法を紹介する。

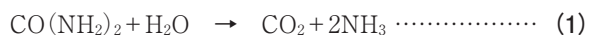
The quality requirements of aqueous urea solution at 40% concentration for Marine Selective Catalytic Reduction (SCR) system is defined by International Standard (ISO-18611). One of them is the alkalinity which determined by potentiometric titration of free ammonia in the urea solution with hydrochloric acid solution. However, the titration is time-consuming work, and there are no crew being familiar with the chemical experiment, and no operation place in the ship. This paper shows compact water quality meter LAQUAtwin pH can be used for the simple and quick evaluation of aqueous urea solution quality.

はじめに

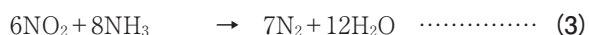
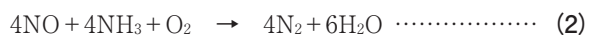
2016年1月以降に起工される130 kwを超えるディーゼルエンジンを搭載する船舶に対して国際海事機構(IMO)による第3次排出規制が適用され、指定の海域において第1次規制に対してNO_x排出を80%削減することが求められている。これによりNO_x排出削減システムの需要は増えてきている。

NO_x排出削減システムの一つに選択触媒還元法(Selective Catalytic Reduction : SCR)がある。

SCRシステムでは、尿素水がNO_x還元剤として用いられ、SCR内で加水分解されてアンモニアに変化する。



このアンモニアはNO_xを還元し最終的には、窒素と水に分解されて外部へ排出される。



この反応が効率よく進むためには、NO_x還元剤として尿素

水の品質が重要なファクターとなる。

船舶エンジンSCRに使用される40%濃度尿素水は、国際規格ISO18611において14項目の品質基準が要求されており、その要求項目の一つにアルカリ度がある^[1]。アルカリ度とは、尿素水中のアンモニア量の割合を百分率で表したものであり、尿素水を塩酸で中和滴定して求める方法が標準となっている。また、ISOにおいて尿素水のアルカリ度は0.5%以下が適正とされている^[1,2]。

尿素水は、NO_x規制海域でSCRに使用するまでの間、船内で保管される。尿素水は常温下でも加水分解反応が進み、アンモニア生成によりアルカリ度は上昇し品質は劣化していく^[3]。特に温度管理されていない船内の高温な場所に保管される場合、加水分解反応は更に進み品質維持が難しいことが予想される。

そのため船内で尿素水のアルカリ度を確認することが必要になる。ところがISOで規定されている中和滴定法は手間がかかり、且つ化学実験の知識や経験が必要な操作を機関士が行うことは大変困難である。また検査施設に依頼する場合、航海中にSCRに使用することは難しい。本稿では中和滴定法自体を改善するのではなく簡単に尿素水の劣化の

有無を迅速に判断するという目的を達成する解決法を紹介する。

尿素水のアルカリ度測定

操作

ISO18611-2 Appendix Dに基づき以下の操作を行った^[2]。40%濃度尿素水1 mL (比重1.11 g/mL^[1])を量りとり、150 mLのビーカーに入れた純水100 mLに加えた。校正済のpH電極とメータを使用し0.01 mol/Lの塩酸を用いてpH4.5を終点として滴定を行った。

塩酸とアンモニアはモル比1：1で反応すること (Equation 4) 及びpH4.5を終点とした時に消費される塩酸体積からEquation 5, Equation 6に従ってアルカリ度を求めた。



$$\text{Alkalinity}(\%) = \frac{\text{The ammonia mass (g)}}{\text{The test portion mass of urea solution (g)}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

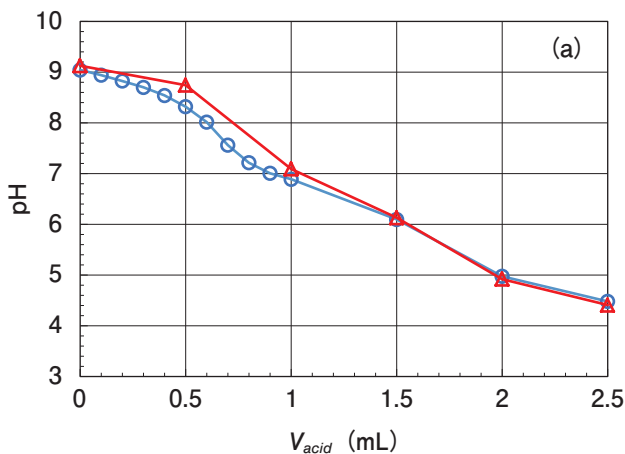
$$\text{Alkalinity}(\%) = (0.017V) / m_s \dots\dots\dots (6)$$

V : The volume of the hydrochloric acid solution (0.01 mol/L) used for the titration (ml)
 m_s : The mass of the test portion of urea solution (g)

尿素水劣化簡易判定法

原理

中和滴定法において、40%尿素水1 mL (1.11 g)がアルカリ



度0.5%を示すのは、理論上0.01 mol/L塩酸を30 mL消費した場合である。Figure 1に示す中和滴定曲線のモデル図によると、アルカリ度0.5%未満の劣化が進んでいない尿素水の場合、塩酸添加量30 mLは終点を越えた過剰量であるためpHは4.5未満を示す。一方、アルカリ度0.5%を超える劣化尿素水の場合には終点に達しないためpHは4.5以上を示す。よって40%尿素水1 mLに0.01 mol/Lの塩酸30 mLを加えた混合液のpHを測定するだけで尿素水の劣化の有無を判別することができる。

尿素水劣化検査用キット

この簡易判定法の原理を現場で利用できるようにするため、可搬型キットを考案した。

まず、使用する酸の種類の変更を検討した。揮発性のある塩酸は、温度が高温になることも予想される船内において、濃度に変化する可能性がある。そこで同じ強酸で揮発性がない硫酸を候補とした。硫酸を用いることができれば、揮発による濃度変化の懸念もなく、また2価の酸であるため、同じ濃度で体積を半分にすることができる。

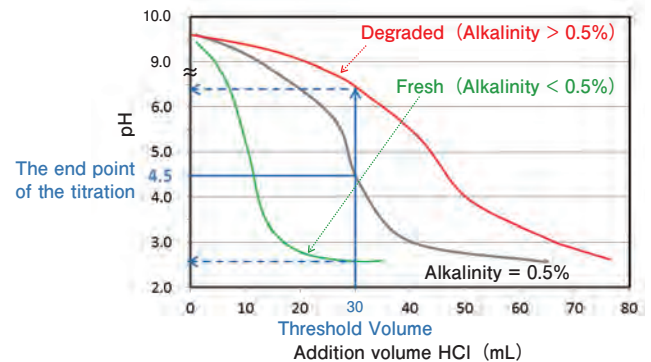


Figure 1 Model for the titration curve of 40% urea solution with 0.01 mol/L HCl

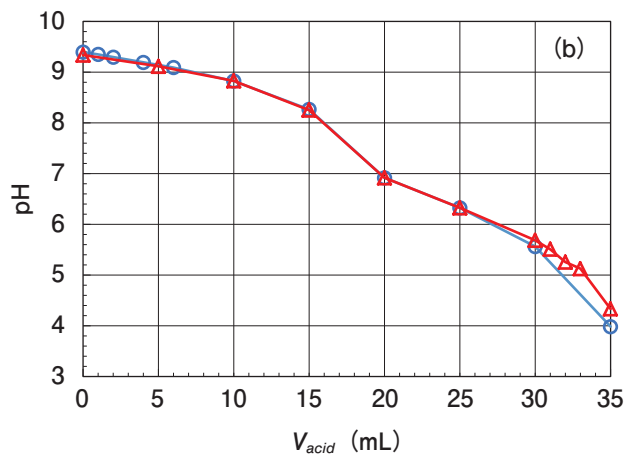


Figure 2 Comparison of neutralizing efficacy of HCl and H₂SO₄ in aqueous urea solution. (a) Neutralizing titration in fresh urea solution; (b) Neutralizing titration in degraded urea solution. 0.01 mol/L hydrochloric acid (○); 0.005 mol/L sulfuric acid (△)
 The degraded urea solution was which the fresh urea solution was stored under 60°C for 2 weeks.

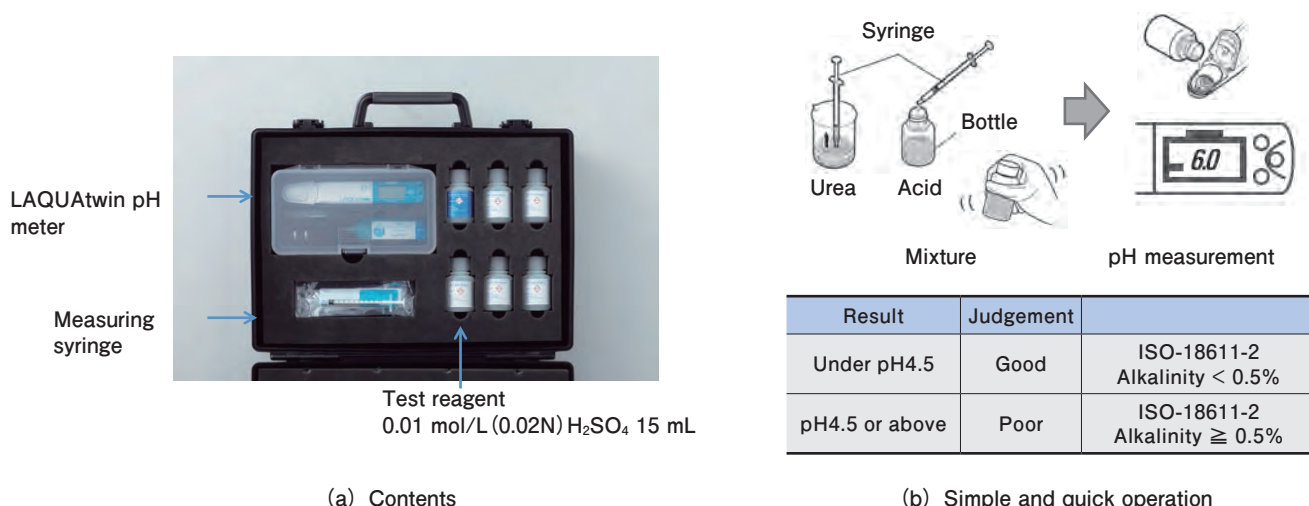


Figure 3 Aqueous urea solution test kit

劣化前後の尿素水について塩酸と硫酸を用いた中和滴定結果をFigure 2に示す。硫酸は2価の酸であるため硫酸濃度は1/2とした。中和滴定の挙動は酸の種類によらず同等であることからキット化には硫酸を採用した。

キット構成は、0.01 mol/L (0.02N)硫酸15 mLを1回分毎に小分けしたボトル、計量用の1 mL用シリンジ、コンパクト水質計LAQUAtwin pHメータとし、キャリングケース内に収めた(Figure 3a)。LAQUAtwin pHメータは、検出部と表示部が一体型となっており、軽量且つ片手で持ち運べる大きさ、またピーカーも不要な構造のため、現場で計測する用途のキットの構成に適している。操作方法は試料となる40%尿素水をシリンジで1 mLを採取し、硫酸が入った

ボトルへ全量入れ、蓋を閉めて混合する。次にその混合液を校正済のLAQUAtwin pHメータの検出部に入れpHを測定し、pHの結果から尿素水の劣化を判定する(Figure 3b)。以上のように複雑な操作を必要とせず簡単に迅速に尿素水劣化の有無の判定を可能にする。

結果と考察

尿素水劣化簡易判定法を基にした検査キットの有効性を確認するために国際規格ISOが規準とする中和滴定法によるアルカリ度との相関を確認した。60℃にて段階的に劣化を加速させた40%尿素水1 mLを試料とし、中和滴定法で求めたアルカリ度と尿素水劣化検査キットによるpH測定の結

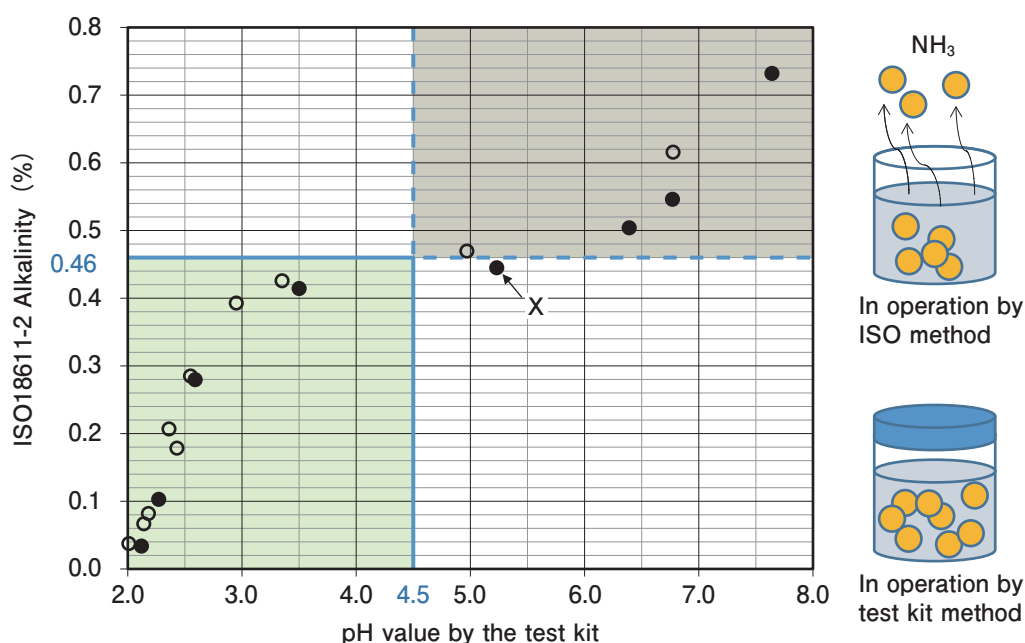


Figure 4 Correlation between ISO method and test kit method
The two symbols (●) and (○) show their individual series of the first and second time examinations.
The alkalinity 0.46% is regarded as 0.5% by rounding a number^[4].
The "X" represents the disagreement between the data of two methods.

果をプロットしたものをFigure 4に示す。2種類のプロット(○, ●)は、再現性を確認するために、別の時期に改めて試料作製から行った結果である。ここではアルカリ度算出結果の端数処理^[4]を考慮してアルカリ度0.46%から0.5%とし、アルカリ度0.46%、キットpH4.5をそれぞれ閾値とした。これらの閾値未満の領域においては、尿素水は劣化していないという判定となり、両手法は相関が取れている。また閾値以上の劣化判定領域についても相関性が得られた。

ところが、Figure 4に示すプロット点XはキットではpH4.5を超えるにも関わらず、ISOによるアルカリ度は0.46%を下回る結果となり、劣化判定に不一致が生じた。これは中和滴定操作中に尿素水に溶存するアンモニアガスが大気中に拡散し、含有アンモニア量が低下したためにアルカリ度の低下が生じたと考えられ、特に閾値付近では顕著にこの不一致が表れやすいと予想される。ISOにおいてもアンモニアガスが拡散するため手早く操作することが推奨されている^[2]。以上のことからアンモニアガスの拡散を低減できる尿素水劣化検査キットの方がより尿素水の状態に合った品質判定が期待できる。

おわりに

中和滴定法を応用し迅速簡単に尿素水の劣化を判断する手法を紹介した。また、この迅速簡易判定法を元に考案したキットによる判定結果は、ISOの中和滴定法によるアルカリ度と相関があり、尿素水の劣化の有無をスクリーニングする手段として有効である。

*本内容は特段の記載がない限り、本誌発行年時点での自社調査に基づいて記載しています。

参考文献

- [1] ISO 18611-1:2014, Ships and marine technology - Marine NOx reduction agent AUS 40 - Part 1: Quality requirements
- [2] ISO 18611-2:2014, Ships and marine technology - Marine NOx reduction agent AUS 40 - Part 2: Test methods
- [3] ISO 18611-3:2014, Ships and marine technology - Marine NOx reduction agent AUS 40 - Part 3: Handling, transportation and storage
- [4] JIS Z8401:1999 数値の丸め方



桑本 恵子

Keiko KUWAMOTO

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発本部 新製品開発1部
New Product Development Department 1
Research & Development Division
HORIBA Advanced Techno, Co., Ltd.