

## 船舶用NO<sub>x</sub>分析計 MEXA-820NO<sub>x</sub>

NO<sub>x</sub> Analyzer for Ships MEXA-820NO<sub>x</sub>

日下 竹史

Takeshi KUSAKA

納谷 裕

Hiroshi NAYA

船舶用のエンジンにおいては、IMO (国際海事機関) のMARPOL条約 (海洋汚染防止条約) による段階的なNO<sub>x</sub>規制が実施されており、2016年からの3次規制に適合させる為に選択式触媒還元脱硝装置 (Selective Catalytic Reduction : SCR) が採用されている。本報では、当社が開発を進めてきたSCRのフィードバック制御及び船上での脱硝率モニタリングを目的とした船舶用NO<sub>x</sub>分析計 MEXA-820NO<sub>x</sub>の測定原理と構成及び主な仕様、評価結果について紹介する。

NO<sub>x</sub> exhaust regulation has been step-by-step applied to maritime engines by IMO (The International Maritime Organization) with MARPOL (The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), and the SCR (Selective Catalytic Reduction) system is implemented to meet the tier 3 regulation from 2016. This report introduces HORIBA's solution: NO<sub>x</sub> analyzer for ships MEXA-820NO<sub>x</sub> which is developed for SCR feedback control and on-board NO<sub>x</sub> reduction efficiency monitoring with its principle, configuration, specification and evaluation results.

### はじめに

船舶分野においては、IMO (国際海事機関) のMARPOL条約 (海洋汚染防止条約) による段階的なNO<sub>x</sub>規制が実施されており、2016年からは3次規制が適用されている。2次規制まではエンジンの燃焼改善を進めることでNO<sub>x</sub>削減に取り組んできたが、3次規制への適合はそれだけでは不十分で、排ガス後処理技術を導入する必要があるとされ、自動車分野の重量車を中心に広く普及している技術の一つである選択式触媒還元脱硝装置 (Selective Catalytic Reduction : SCR) が適用されている。そこで、当社は船舶用SCRのフィードバック制御及び船上での脱硝率確認を目的としたNO<sub>x</sub>分析計の研究開発を進めてきた。本報では、船舶用NO<sub>x</sub>分析計 MEXA-820NO<sub>x</sub>の測定原理と構成および主な仕様、評価結果について紹介する。

### IMO船舶NO<sub>x</sub>規制

Figure 1はIMO船舶NO<sub>x</sub>規制値を示す。

船舶NO<sub>x</sub>排出量の規制値は定格回転数により決められている。2005年に1次規制が施行され、以降2011年には1次規制の20%のNO<sub>x</sub>削減が要求された2次規制、2016年には1次規制の80%のNO<sub>x</sub>削減が要求された3次規制が順次施行されてきた。

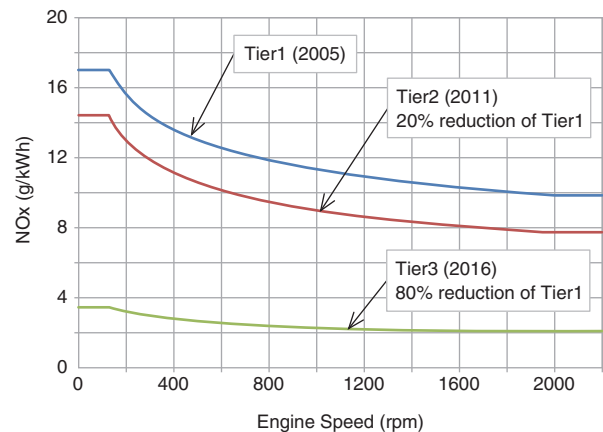


Figure 1 IMO regulation of NO<sub>x</sub> in vessels exhaust (Refer to International Maritime Organization (IMO) Home Page: [http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Nitrogen-oxides-\(NOx\)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx](http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Nitrogen-oxides-(NOx)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx))

### オンボードNO<sub>x</sub>分析計によるSCRのフィードバック制御

Figure 2はSCRの構造及び原理を示す。

SCRは排気管に触媒を取付け、その上流に還元剤となる尿素水をノズルで噴射できる構造を有している。噴射された尿素水は排ガスの熱で分解されてアンモニアとなる。その

後、排ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>とアンモニアは、触媒反応により無害な窒素と水に分解される。排ガスに含まれるNO<sub>x</sub>濃度に対して噴射される尿素水が不足すると、十分な脱硝が実施できない。一方、過剰な尿素水が噴射されると、未反応アンモニアが排ガス中に排出されてしまう。効率的な脱硝を実施するには、尿素噴射量の最適化が不可欠となる。そこでSCR前段にNO<sub>x</sub>センサを設置してリアルタイムでNO<sub>x</sub>濃度を計測し、SCRの制御にフィードバックすることで最適な尿素水の噴射を実施して、高効率な脱硝を実現することが可能となる。

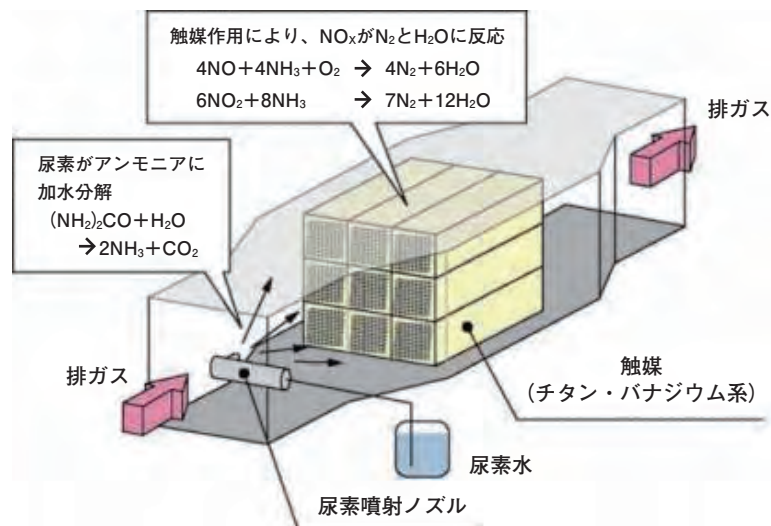


Figure 2 Structure and principle of SCR  
(Reprinted from National Maritime Institute (NMRI) Home Page:  
[https://www.nmri.go.jp/oldpages/institutes/environment\\_power\\_system/power\\_system\\_rd/nox.html](https://www.nmri.go.jp/oldpages/institutes/environment_power_system/power_system_rd/nox.html))

### SCR認証試験

SCR認証にはスキームAとスキームBによる2つの手法がある。

スキームAはエンジンとSCRを陸上試験で組合せてNO<sub>x</sub>排出量を計測する。規制値をクリアすればEIAPP証書(エンジン国際大気汚染防止証書)が交付される。船上でのNO<sub>x</sub>計測は行われず、パラメータチェックにより、IAPP証書(国際大気汚染防止証書)が船主に交付される。

スキームBはエンジン単体でNO<sub>x</sub>排出量を確認する。SCR単体で模擬ガスもしくは排ガスにて脱硝性能を確認する。エンジンとSCRを組み合わせたことを想定してNO<sub>x</sub>排出量が規制値以下であることが確認できればEIAPP証書がメーカーに交付される。ただし、船上での計測が必要となり、脱硝率が陸上での結果と比較し5%以内であればIAPP証書が交付される。よって、SCR前後にNO<sub>x</sub>センサを導入することで、脱硝率の確認とNO<sub>x</sub>濃度のモニタリングが可能となる。

### 船舶用NO<sub>x</sub>分析計 MEXA-820NO<sub>x</sub>

Figure 3はSCRのフィードバック制御用及び脱硝率の確認

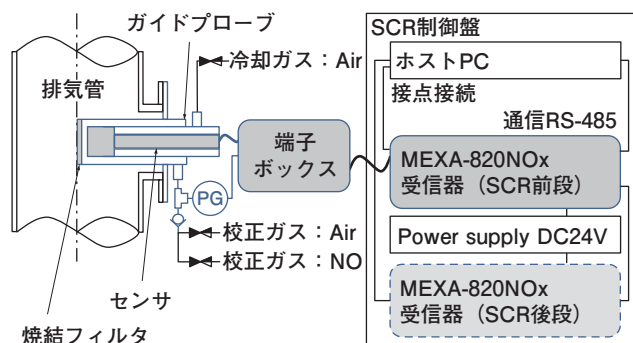


Figure 3 System configuration diagram of MEXA-820NO<sub>x</sub>

用途に開発したMEXA-820NO<sub>x</sub>の装置構成を示す。

センサはガイドプローブに挿入された状態で排気管に直挿される。排気管を流れる排ガスは、ガイドプローブ先端部の焼結フィルタから拡散にてセンサに到達するので、追加のサンプリング部品は不要となる。受信器はセンサからの信号を取り込み、NO<sub>x</sub>濃度にリアルタイムで変換する。外部入出力としてRS-485による通信機能を有しており、NO<sub>x</sub>濃度をSCR制御の為に上位のホストPC等に送信できる。また、補機のような発電用エンジンを数機にわたり搭載している船舶の場合、各エンジンの排気管にMEXA-820NO<sub>x</sub>を設置し、デジチェーン機能で各受信器に接続することで各エンジンの排ガス中のNO<sub>x</sub>データを同時に採取することも可能である。

Figure 4に船舶用NO<sub>x</sub>分析計 MEXA-820NO<sub>x</sub>の装置外観を示す。

センサ、ガイドプローブ、受信器いずれも小型でコンパクトな装置構成となっている。ガイドプローブはセンサを排気管に取り付けるための治具の役割を果たすだけでなく、

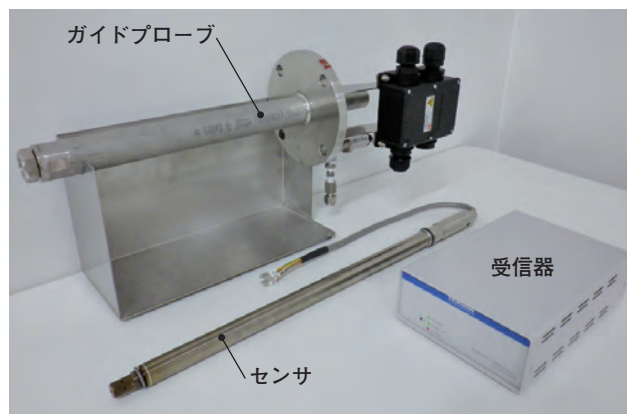


Figure 4 System appearance of MEXA-820NO<sub>x</sub>

センサに校正ガスを供給する配管も備えている。また、圧力センサを備えており、測定された排圧でNO<sub>x</sub>計測値を補正する機能も有している。

Table 1にMEXA-820NO<sub>x</sub>の主な装置仕様を示す。

Table 1 System specification of MEXA-820NO<sub>x</sub>

項目	装置仕様
測定項目	NO <sub>x</sub> , O <sub>2</sub>
測定範囲	NO <sub>x</sub> : 0-2000 ppm, O <sub>2</sub> : 0-25%vol
測定原理	限界電流式ジルコニアセンサ
供給電源	DC24 V (22~28 V, 但し変動は0.2 V以下)
消費電力	約20 W
アナログ出力	出力項目: NO <sub>x</sub> , O <sub>2</sub> いずれか一方
	出力: 4-20 mA (負荷抵抗: 600Ω以下)
接点出力	3点 (保守, 上下限警報, 分析計異常)
	無電圧接点 (DC30 V, 1 A, アイソレート)
通信機能	RS-485 4線式
測定精度	NO <sub>x</sub> : ±40 ppm, O <sub>2</sub> : ±0.4%vol
応答速度 (T <sub>90</sub> )	10秒以内 (校正ガス入口から, 流量2 L/minのAirと1000 ppmNO切替時)
スタートアップ時間	電源投入後 約3分
センサ保証	稼働4000時間以内

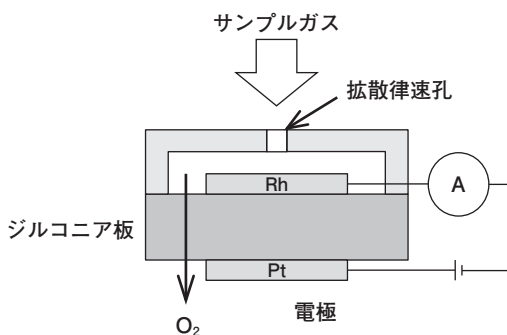


Figure 5 Measurement principle of limiting current type oxygen sensor

## 測定原理

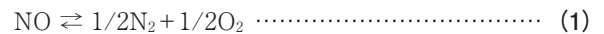
### イオンポンプ作用と限界電流式酸素センサ

Figure 5に限界電流式酸素センサの測定原理を示す。板状のジルコニア固体電解質の上下両面に電極を形成すると、ジルコニア板の上下に酸素濃度差があるとき、両電極間に起電力が発生する。逆に電極間に外部より電圧を加えると、電気化学反応により酸素イオンがジルコニア板内を移動し、ジルコニア板の上下に酸素濃度差を作ることできる。これをイオンポンプ作用と呼ぶ。

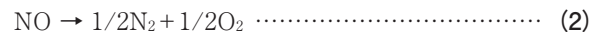
小孔等の拡散律速孔でジルコニア板に流入する酸素を制限すると、電圧が増加しても電流値が一定となり飽和する。この電流は限界電流と呼ばれ、排ガスに含まれる酸素濃度に比例する。この電流値を測定することで排ガス中の酸素濃度を検出することができる。これが限界電流式酸素センサであり、この原理をNO<sub>x</sub>センサにも応用している。

### NOの分解と酸素濃度の測定

NOの乖離と結合平衡反応は下式で表される。



ここで、Equation 1の右辺において酸素を除去することで、平衡はNOの分解に傾いて下式のように分解反応が進む。



Equation 2より、分解・除去された酸素量はNO量に比例するので、分解した酸素濃度を測定することでNO濃度が測定できる。

### ジルコニアNO<sub>x</sub>センサの測定原理

ジルコニアNO<sub>x</sub>センサの測定原理をFigure 6に示す。

NOの分解により生じる酸素濃度の変化量を測定している

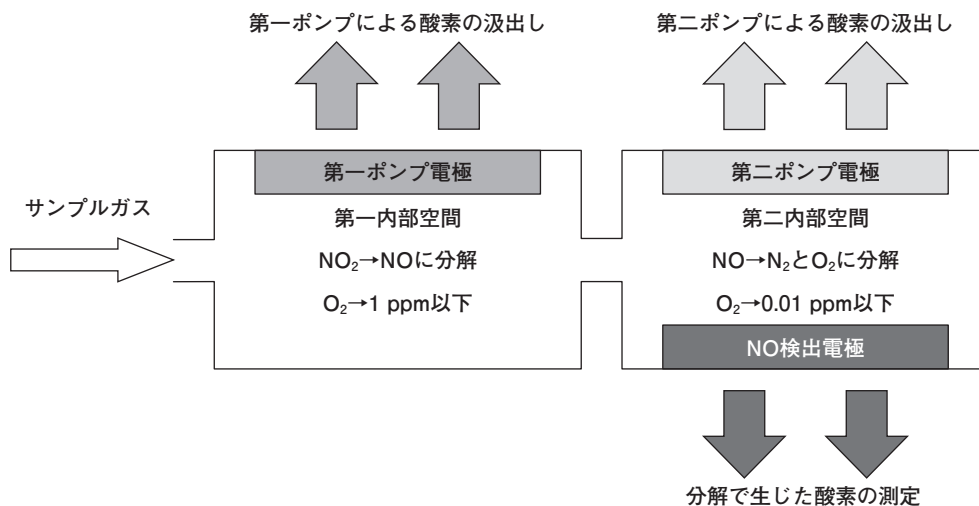


Figure 6 Measurement principle of zirconia oxygen sensor

ので、排ガス中の酸素濃度をゼロ付近まで下げる必要がある。ジルコニアNO<sub>x</sub>センサは第一内部空間と第二内部空間の二つの空洞を持ち、それぞれの内部空間に異なった機能を持つイオンポンプを備えている。具体的には、第一内部空間で排ガス中の酸素をイオンポンプにより汲出して、酸素濃度を極めて低い濃度に制御している。その後、サンプルガスは第二内部空間に拡散する。

第二内部空間の酸素濃度は、イオンポンプによってほぼゼロ近くまで下げられる。さらに第二内部空間にはロジウム(Rh)電極(これをNO検出電極と呼ぶ)をもつイオンポンプが備えられている。Rhは、無酸素の条件下でNOを分解する良好な触媒であり、Rh電極表面でNOがN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する。この分解により発生した酸素をイオンポンプで汲み出し、その電流を測定すれば、NO濃度を求めることができる。なおNO<sub>2</sub>は第一内部空間でNOに還元され、第二内部空間で分解により生じる酸素イオン電流を計測することでNO<sub>2</sub>濃度を計測することができるので、排ガス中のNO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)濃度を測定することができる。ここで、NOに対するセンサの感度を1とすると、NO<sub>2</sub>に対する感度は0.8程度である。その原因は第一内部空間でのNOへの分解およびNOとNO<sub>2</sub>の拡散係数の違いによるものと考えられる。

### ジルコニアNO<sub>x</sub>センサの構造と検出原理

Figure 7にMEXA-820NO<sub>x</sub>のセンサ構造を示す。

MEXA-820NO<sub>x</sub>のセンサは、ジルコニア固体電解質の厚膜積層によって製作されている。またセンサにはヒータが設置されており、電解質中のイオン移動の効率を上げるために700~800℃程度に加熱されている。第一内部空間の酸素濃度はV<sub>0</sub>で検知され、ポンプ駆動電流Ip0を制御することで、第一内部空間の酸素濃度を一定(約1 ppm)に保っている。同様に、第二内部空間の酸素濃度はV<sub>1</sub>で検知され、ポンプ駆動電流Ip1の制御により酸素濃度を一定(約0.01 ppm)に保っている。センサには、第一、第二内部空間以外の隙間としてエアダクトがあり、第一、第二内部空間内の酸素濃度を測定するための基準電極(大気基準)が取り付けられている。NO検出電極との間に一定電圧を印加し、NO

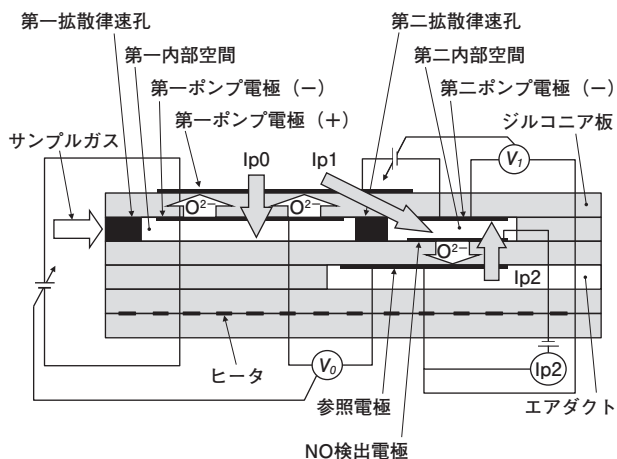


Figure 7 Sensor configuration of MEXA-820NO<sub>x</sub>

を分解した際に発生するイオン電流Ip2の大きさを測定してNO濃度に換算する。

なお、第一内部空間だけを見ると限界電流式酸素センサと同様の構造と機能を有しており、酸素濃度を測定することも可能である。

## 試験結果

### 試験項目

船用電気機器の船級協会型式承認に必要な試験項目は、International Association of Classification Societies (IACS: 国際船級協会連合)が制定しているUnified Requirements (UR: 統一規格)のE10 (Test specification for Type Approval)に記載されている。電気機器の型式認証を取得することを目指して、基本性能試験を実施した上で、E10に従って評価試験を実施した。主要な試験項目についてTable 2に示す。

Table 2 Major test items

試験項目	ポイント	船級認証試験の要求
直線性試験	性能試験の一環として	○
温湿度試験	55℃, 95%RHの高温高湿度に耐える必要有	○
振動試験	センサとガイドプローブへの負荷は±4.0 G	○
相関試験	リファレンスはCLD法 IMOのNO <sub>x</sub> テクニカルコードに規定されたNO <sub>x</sub> 計測の基準法	N/A

### 直線性試験

Figure 8にMEXA-820NO<sub>x</sub>の直線性試験の結果を示す。既知濃度のNOガス(N<sub>2</sub>ベースの1999 ppm NOを、ガス分割

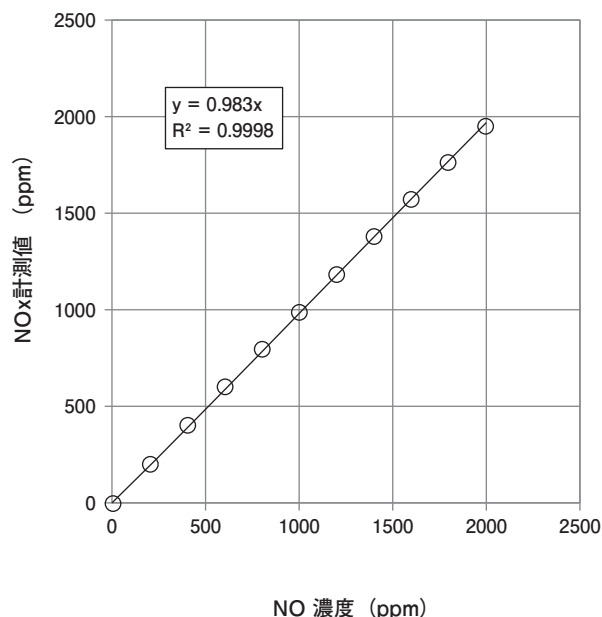


Figure 8 Data linearity of MEXA-820NO<sub>x</sub>

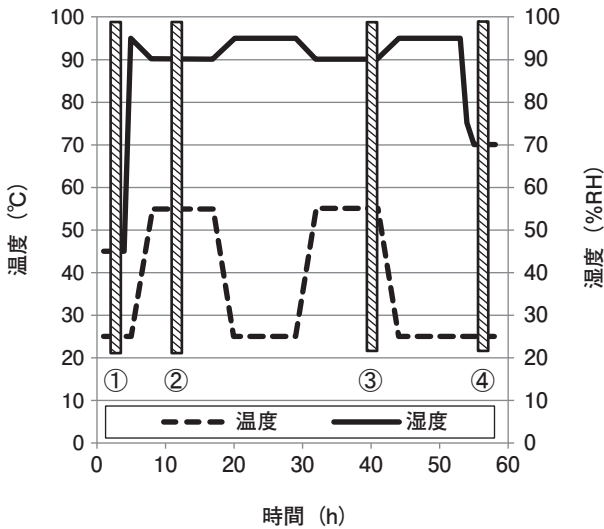


Figure 9 Atmosphere and measurement timing of temperature and humidity test

器を使用してN<sub>2</sub>で10分割した)をガイドプローブの校正ガス入口から流し、NO濃度を計測した。NO濃度が0から1999 ppmまでの広い濃度範囲で傾き、R<sup>2</sup>とも良好な直線性があることがわかる。

温湿度試験

Figure 9に温湿度試験の試験環境と計測タイミングを示す。前半12時間は55℃/90%RH、後半12時間は25℃/95%RHの1サイクル24時間の試験環境を2サイクル実施する。①～④に示すタイミングで、ガイドプローブの校正ガス入口からスパンガスとして950 ppmのNOを、ゼロガスとしてエアを10分ずつ3回交互に流してNO濃度を計測し再現性

Table 3 Result of MEXA-820NO<sub>x</sub> temperature and humidity test (単位: ppm)

	1回目	2回目	3回目	平均	偏差	規格	結果
①	951.5	953.2	954.1	952.9	+1.1/-1.4	±10	○
②	950.1	950.1	950.1	950.1	±0.0	±10	○
③	948.9	948.9	947.1	948.3	+0.6/-1.2	±10	○
④	949.3	949.4	949.2	949.3	+0.1/-0.1	±10	○

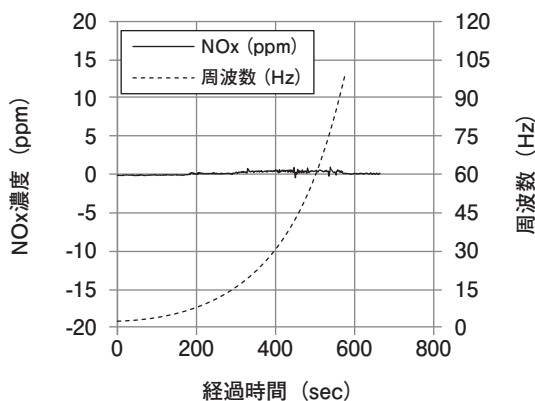


Figure 10 Frequency scanning vibration test of MEXA-820NO<sub>x</sub>

を確認した。

Table 3に温湿度試験の計測結果を示す。①～④の各測定ポイントにおいて、装置規格の±10 ppmを十分満足する再現性を示していることがわかる。

振動試験

センサおよびガイドプローブは排気管に設置されるために特に高い耐振動性が求められる。まずゼロガスとして空気を計測しながら掃引試験を振動周波数2~100 Hz, 0.5 oct/minで実施し、共振点の有無を確認した。Figure 10にMEXA-820NO<sub>x</sub>の掃引試験の結果を示す。振動周波数全域において共振は認められず、ゼロガスの計測値も安定していることがわかる。

次にゼロガスとしてエアを計測しながら、振動周波数30 Hz, 加速度±4.0 G, 振動方向X, Y, Z 3軸, 各方向に90分の振動耐久試験を実施した。Figure 11にMEXA-820NO<sub>x</sub>の振動耐久試験の結果(代表としてセンサの軸に垂直方法)を示す。測定時間全域に渡りゼロガスの計測値は安定していることがわかる。

化学発光法との相関

IMOのNO<sub>x</sub>テクニカルコード(NTC)では、化学発光法(CLD法)がNO<sub>x</sub>計測の基準として定められている。

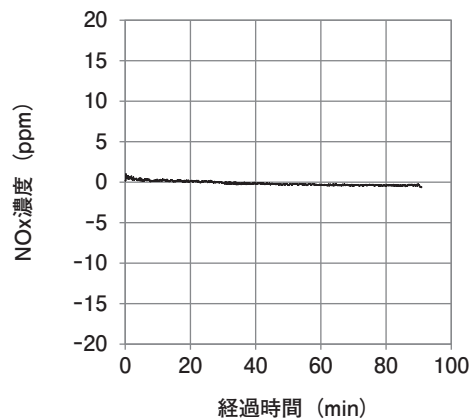


Figure 11 Vibration endurance test of MEXA-820NO<sub>x</sub>

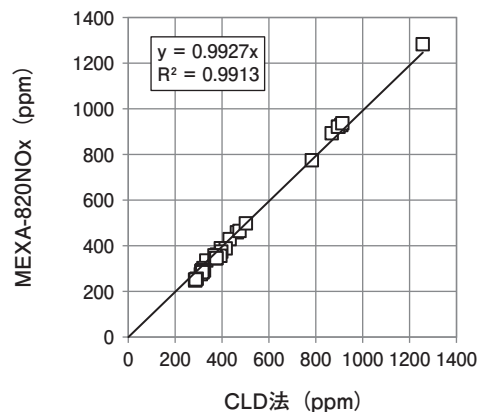


Figure 12 Correlation test with CLD method

Front side



Figure 13 MEXA-820NO<sub>x</sub> arranged in the front and the rear of SCR

Rear side



Figure 12に、ジルコニアNO<sub>x</sub>センサとCLD法の比較例を示す。試験エンジンには、2サイクル船用ディーゼルエンジンを用いた。ジルコニアNO<sub>x</sub>センサは、CLD法と良い相関を示すことがわかる。

### ジルコニアNO<sub>x</sub>センサの耐久性

Figure 13に実船での排ガス耐久評価を実施した時のセンサの設置状況を示す。

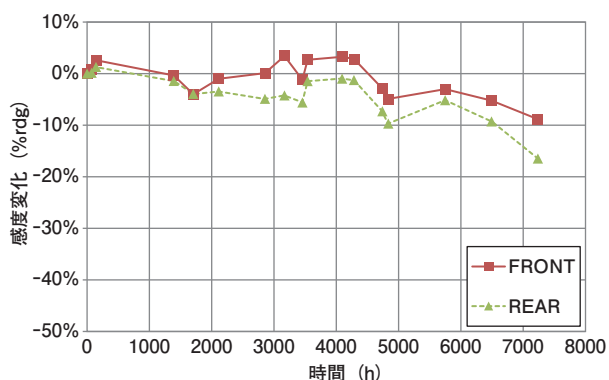


Figure 14 Durability evaluation on actual vessel

Figure 14は実船でSCR前後にジルコニアNO<sub>x</sub>センサを設置し、連続計測で感度の推移を調査した結果を示す。燃料はHigh Sulfa C重油を使用した。約7000時間の連続計測で感度低下は20%以内であり、定期的な校正を実施すれば連続モニタリング計測が可能と考える。

### 船級認証

Figure 15に各船級協会からの船級認証の証書を示す。現在ABS, NK, DNV, CCSの4船級協会からの船用電気機器の認証を取得した。さらに船上での連続モニタリング、SCRの脱硝率確認の用途に使用できるNO<sub>x</sub>分析計としてのEU船用機器指令(MED)の認証取得に向け対応中である。

### おわりに

本報では、ジルコニアNO<sub>x</sub>センサを用いた船舶用NO<sub>x</sub>分析計MEXA-820NO<sub>x</sub>について紹介した。排ガスによる耐久性も十分備えていることを確認することができた。SCR制御用のセンサとしてだけでなく、船上での連続モニタリング、

#### NK



#### DNV



#### ABS



#### CCS



Figure 15 Vessel classification certificates by each classification society

SCR前後のNO<sub>x</sub>計測による脱硝率の確認などにも応用できるであろう。

\* 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。



**日下 竹史**

**Takeshi KUSAKA**

株式会社 堀場製作所  
開発本部 自動車計測開発部  
Automotive Measurement R&D Dept.  
Research & Development Division  
HORIBA, Ltd.



**納谷 裕**

**Hiroshi NAYA**

株式会社 堀場製作所  
開発本部 自動車計測開発部  
Automotive Measurement R&D Dept.  
Research & Development Division  
HORIBA, Ltd.