

船用ディーゼル機関から排出される 粒子状物質（PM）の計測とその排出特性

井 亀 優*、大 橋 厚人*、石 村 恵以子*、西 尾 澄人*
徐 芝徳*、高 木 正英*、羽 鳥 和夫*、高 橋 千織**
宮 田 修**、今 井 康之***

Study on Measurement Method and Characteristics of Particulate Emission of Marine Diesel Engine

by

Masaru IKAME, Atsuto OHASHI, Eiko ISHIMURA, Sumito NISHIO,
Zhide XU, Masahide TAKAGI, Kazuo HATORI, Chiori TAKAHASHI,
Osamu MIYATA and Yasuyuki IMAI

Abstract

During the past years great efforts have been taken to reduce particulate (PM) emission from PM sources on land, especially automobile engines, to conform to domestic regulations. In the near future, proportion of PM emission of marine diesel engines to that of the sources on land may increase in coastal area and surround of harbors, and therefore some preventive measures against PM emission of marine diesel engines may be needed. In this study, particulate emissions of a four-stroke medium speed diesel engine were measured according to JIS B 8008. A method which fixes quantity of collection loss of sulfate in the dilution system for PM emission measurement is proposed. Also the results of thermogravimetric analyses (TGA) of fuel oil, lubricant and soluble organic fraction (SOF) extracted from PM are presented. Characteristics of PM emission of the diesel engine, such as PM size distribution, are also presented. These results were studied to clarify PM emission characteristics of the diesel engines and to establish appropriate PM measurement method applicable to marine diesel engines.

* 動力システム系、** 海洋環境評価系、*** 元海上技術安全研究所
原稿受付 平成23年 8月 5日
審 査 日 平成23年 9月 26日

目 次

1. まえがき	22
2. 実験装置及び実験方法	24
2.1 実験装置	24
2.1.1 実験機関	24
2.1.2 PM 及びその成分の捕集装置	25
2.1.3 計測装置	27
2.2 実験方法	29
2.2.1 フィルタ重量法による PM 排出率計測	29
2.2.2 排気希釈システムの 捕集損失の検討	29
2.2.3 熱重量分析による SOF の由来検討	30
2.2.4 燃料、潤滑油、硫黄分添加剤の 性状	30
3. 実験結果及び考察	31
3.1 PM 計測値の妥当性検証	31
3.1.1 サルフェート捕集性能の 観点からの検証	31
3.1.2 カルシウム捕集性能の 観点からの検証	32
3.2 実験機関の PM 排出特性	33
3.2.1 PM 排出率に及ぼす 硫黄含有率の影響	33
3.2.2 SOF の排出特性とその由来	33
3.3 PM の粒径分布特性	36
3.3.1 粒径分布	36
3.3.2 分級粒子の観察結果	37
3.4 希釈トンネルの幾何条件、捕集フィルタが PM 計測結果に及ぼす影響	38
3.4.1 希釈トンネル幾何条件の影響	38
3.4.2 捕集フィルタの影響	39
4. まとめ	40
参考文献	40

記 号

$[CO_2]$: CO_2 濃度 (乾き状態) [%]
 EI : PM 排出率 [g/kWh]
 G : 燃料質量流量 [g/h]
 K_{wr} : 排気の乾き状態から湿り状態への体積換算
 係数 [-] K_{wr} = 乾き状態の排気容積流量 / 湿
 り状態の排気容積流量、燃料組成 (炭素、水
 素、酸素、窒素)、排気の CO_2 濃度、大気条
 件 (気圧、気温、湿度) から JIS B 8008 に
 基づいて算出
 M : 分子量又は原子量
 m_D : PM 捕集時のサルフェート捕集量 [g]

m_E : 排気中のサルフェート、 SO_2 捕集時のサルフ
 エート捕集量 [g]
 m_{PM} : PM 捕集量 [g]
 P : エンジン出力 [kW]
 q : 希釈比 [-]
 r : 燃料中の硫黄含有率 [%m/m]
 $[THC]$: THC 濃度 (湿り状態) [ppmC]
 $[THC]_0$: 排気希釈システムの装置発生 THC 濃度
 (湿り状態) [ppmC]
 V : 排気容積流量 (湿り状態) [m^3N -wet/h]
 v_D : PM 捕集時の採取希釈排気容積 (湿り状態)
 [m^3N -wet]
 v_E : 排気中のサルフェート、 SO_2 捕集時の採取排
 気容積 (乾き状態) [m^3N -dry]
 ここで下添え字 N は $0^\circ C$ 、1 気圧換算値を示す。
 A : 希釈空気
 D : 希釈された排気
 DD : 希釈された排気 (PM 捕集フィルタ下流位置)
 E : 排気
 PM : PM
 S : 硫黄
 Sul : 硫酸イオン

1. まえがき

国際海事機関 (以下 IMO と略記) は、2005 年
 5 月の海洋汚染防止条約 (MARPOL73/78 条約)
 附属書 VI の発効により、国際的な船舶からの大気
 汚染物質の排出規制を開始した。その後、2005
 年 7 月の IMO の第 53 回海洋環境保護委員会
 (Marine Environment Protection Committee、
 以下 MEPC と略記) において、この規制の包括的
 見直し¹⁾を決定し、その後の審議の結果、この改
 正が 2010 年 7 月に発効した。その中で PM 規制
 に関しては、船舶の排気では PM の多くを硫黄酸
 化物が占めていることから、燃料中の硫黄含有率
 規制 (図-1.1 参照) により担保し、具体的な PM
 の規制値は設けないこととなった。

自動車や工場の各種原動機、燃焼装置等、陸上
 の PM 発生源に対する排出規制、削減対策が進む
 中で、港湾域や海上交通が輻輳する海域で発生す
 る船舶に起因する PM が、大気中の浮遊粒子状物
 質 (Suspended Particulate Matter、以下 SPM
 と略記) 濃度に及ぼす影響が取り沙汰される状況
 となり、国際的にも国内的にも船舶からの PM の
 影響について議論されるようになっており、今後
 PM 排出規制がさらに強化される可能性がある。

しかし、船舶からの PM 排出実態に関する資料
 2)~7) は限られている上、船舶に搭載されている
 ディーゼル機関排気の PM 計測法上の問題 (燃料

中の硫黄含有率の適用範囲の制約等)、報告されている数値に相当の差異があること等のため、船舶からのPM排出実態の把握、PM排出削減方策の検討上、問題となっている。このため、船用ディーゼル機関の排気に適用可能なPM計測手法の確立、これまで実態解明が遅れている船用ディーゼル機関のPM排出特性の把握が必要となっている。

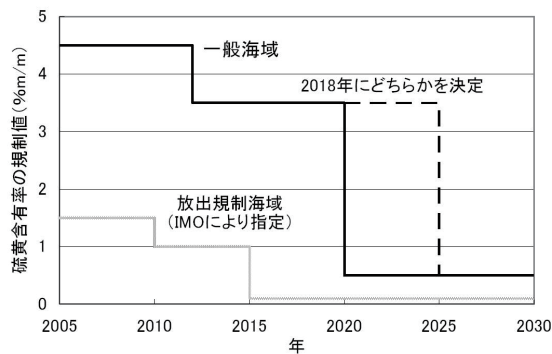


図-1.1 燃料中の硫黄含有率規制

船用ディーゼル機関の排気には、いわゆるスート、灰分など固体粒子の他、未燃炭化水素分、無水硫酸（以下 SO_3 と略記）などの凝縮性成分が含まれ、これらが排気管を通り、さらに大気へ放出された後、粒子の凝集、沈着、沈降や未燃炭化水素分、 SO_3 の凝縮、蒸発などの物理的変化、また炭化水素分の化学反応などの複雑な変化を経てSPMになる。（図-1.2 参照）

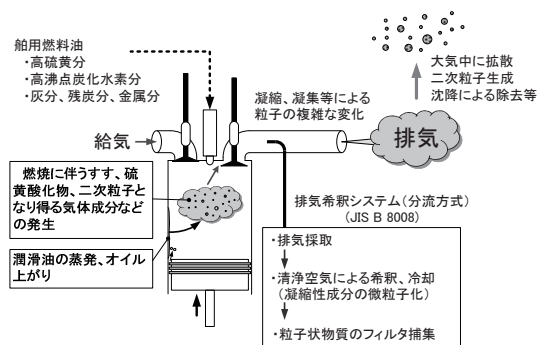


図-1.2 PMの生成と計測の概要

PM排出規制に係る計測では、通常、排気管出口近傍の状態を模擬する形で、排気を清浄な空気希釈、冷却して捕集フィルタを通し、その際フィルタに捕集されたもののすべてをPMとして定量する。この計測方法は、ISO 8178規格やそれを翻訳したJIS B 8008規格としてPM計測の公定法（以下フィルタ重量法と略記）となっているが、

この計測方法については、規格の中で“燃料中の硫黄含有率が0.8%以下まで有効であることを確認している”と記載されており、それを超える硫黄分を含む燃料を使用することが多い船用ディーゼル機関では、この方法を適用することの妥当性が検証されていない。

また、JIS B 8008規格は、PMを「排ガスを清浄な空気希釈で4倍以上に希釈し、フィルタ直前の温度が 52°C 以下となるようにして捕集したとき、指定されたフィルタ上に集められるすべての物質」と定義しており、排気を希釈、冷却するため、全流方式（全流希釈法）と分流方式（分流希釈法）の排気希釈システムを規定している。前者は排気の全てを希釈、冷却した後、PM捕集を行う方式、後者は排気の一部を分流して希釈、冷却した後、PM捕集を行う方式のシステムで、後者は装置が小型化できる特長がある。PM規制が先行する自動車の分野では、米国環境保護庁（EPA）が開発した全流方式の排気希釈システムを用いたPM計測の結果が安定していることもあって、このシステムがフィルタ重量法の“事実上の標準”となっている⁸⁾。しかし、自動車の分野でも、大排気量のエンジンにこのシステムを適用しようとするシステムが大掛かりなものになり、価格も高価になることから、全流方式のシステムとの比較試験による計測結果の同等性の観点からの分流方式のシステムの評価が進められてきた⁹⁾。

船用ディーゼル機関の出力範囲は $10^2 \sim 10^5 \text{kW}$ にわたり、排気流量も多いことから、全流方式の排気希釈システムを適用することは、自動車の分野以上に難しく、分流方式のシステムを使うとしても、全流方式のシステムとの比較試験による計測結果の同等性の観点からの評価も容易ではない。

このような背景から、本研究は、実験用の船用ディーゼル機関を対象として、適切なPM計測手法を確立することと併せてPM排出特性に係わるデータを取得することを目的として実施された。

本研究では、実験用ディーゼル機関のPM計測実験により、フィルタ重量法を船用ディーゼル機関の排気のPM計測に適用した場合における分流方式の排気希釈システムのPM捕集性能を定量的に評価する手法として、排気中のサルフェート（ SO_3 が凝縮して水和した硫酸や灰分に含まれる硫酸塩をいう）の濃度、主に潤滑油に由来するカルシウム（以下Caと略記）の濃度を指標とする手法を案出し、実験用ディーゼル機関排気のPM計測でその妥当性を示した。

PM排出特性に関し、PM排出率の計測とPM成分の可溶性有機分(Soluble Organic Fraction: 以下SOFと略記)、サルフェートの分離定量によ

り、PM のサルフェート相当分は、燃料中の硫黄含有率にほぼ比例して増加すること、硫黄含有率が 0.8%を超える燃料では、PM 排出率の過半がサルフェートとその結合水によっており、PM 排出削減対策として燃料中の硫黄分削減が合理的であること等を明らかにした¹⁰⁾。

また SOF について、熱重量分析を適用し、燃料由来成分と潤滑油由来成分の割合を把握する手法を案出し、エンジンの負荷特性、出力によって SOF の由来割合が変化する現象を捉えた¹¹⁾。

また、船用ディーゼル機関の排気の PM 粒径分布計測及び粒子の観察を行い、その特徴を把握した。

以下、これらの結果について総括的に報告する。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

2.1.1 実験機関

本研究のPM計測実験は、船用4ストローク中速ディーゼル機関（松井鉄工所製、MU323DGSC型）を対象として行った。実験機関の主要目を表-2.1に示す。

実験機関は、ボア 230mm、ストローク 380mm で、動圧過給方式の排気タービン過給機と中間冷却器を持つ 3 気筒型単動機関であり、最高回転速度 420rpm において連続最大出力 257kW (350PS) を発生する。なお、この機関は 1982 年製で、船用機関の NO_x 規制には対応していない。

表-2.1 実験機関の主要目

形式	中型中速ディーゼル機関 縦形4ストローク3気筒単動 過給機、空気冷却器付き 直接噴射式
内径, mm	230
行程, mm	380
連続最大出力, kW(PS)	257(350)
最高回転速度, rpm	420
圧縮比	13.7
平均ピストン速度, m/s	5.32
最高爆發圧力, MPa	9.32
正味平均有効圧力, MPa	1.55

燃料噴射弁は噴孔径 0.32 mm、噴孔数 7 孔のものが取り付けられている。燃料噴射ポンプは、当初プランジャー径 22mm、ストローク 23mm のものが装備されていたが、都合によりプランジャー径 20mm、ストローク 18mm の噴射時期可変型のものに換装した。以下、それぞれ個別の結果につ

いて、その実験中には燃料噴射ポンプの条件を変更しなかったため、実験結果を整理するにあたって特に区別はしていない。

機関負荷は、試験台上で出力軸に直結されている水動力計（フチノ製作所製、DFSR-5.0 型）により設定する。本動力計の最大定格は 1471kW（2000PS）/ 2500rpm で、精度はフルスケールの $\pm 0.5\%$ 以内である。

次に燃料供給系の概要を図-2.1 に示す。

硫黄分添加実験のため、既設燃料配管の燃料流量計下流側にソレノイド駆動定量ポンプにより硫黄分を含む薬品を添加できる。本研究では ditertiary butyl disulfide ($[(CH_3)_3CS]_2$ 、以下 DBDS と略記) を添加して燃料の硫黄含有率を変えた。

C 重油による実験に際しては、A 重油で起動、暖機運転の後、50%出力で燃料を予め加熱しておいた C 重油に切り換える。本研究では C 重油を 120℃に加熱して粘度を約 26cSt に調節した。計測終了後、50%出力で燃料を A 重油に切り換えて運転し、燃料配管に残った C 重油を消費して次の実験に備える。

PM 計測にあたって、排気流量は、JIS B 8008-1:2000 に準拠し、燃料と排気の炭素質量の保存則に基づいて推算する。それに必要な燃料の質量流量は、容積式積算流量計を用いて計測した燃料の容積流量と燃料密度の積として求める。ここで燃料密度は 15℃における燃料密度と燃料温度から推算する方法 (JIS K 2249) によった。燃料の質量流量計測精度は、標準分銅で校正した電子天秤を用いた重量法で確認した。

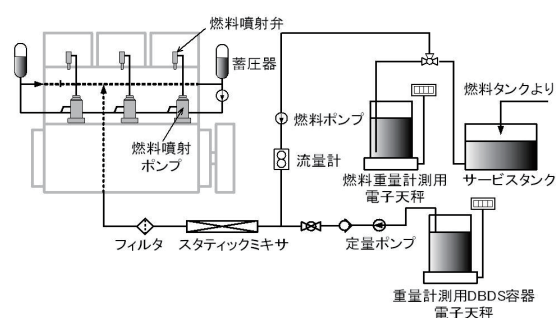


図-2.1 燃料供給系の概要

次に排気タービン出口から排気集合管までのPM計測部の排気管の形状を図-2.2に示す。

PM 計測部は、排気タービン出口から約 3.4m 下流で、PM 計測位置は、計測部（長さ 2m）の上流端から 1.17m 下流で、上流側、下流側にそれぞれ

れ管径の6倍、3倍以上の直管部を設けている。また、ダスト計測を行うための枝管の分岐位置は、PM計測位置の0.66m下流とした。

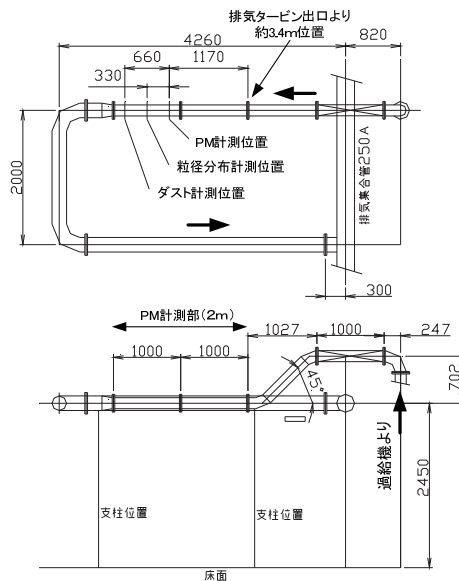


図-2.2 PM計測部排気管形状

2.1.2 PM 及びその成分の捕集装置

1) 排気希釈システムと関連の計測装置

本研究では JIS B 8008 に準拠した排気希釈システム (エフテクノ製、MIT-2000CT 型) を使用した。その概要を図-2.3 に示す。

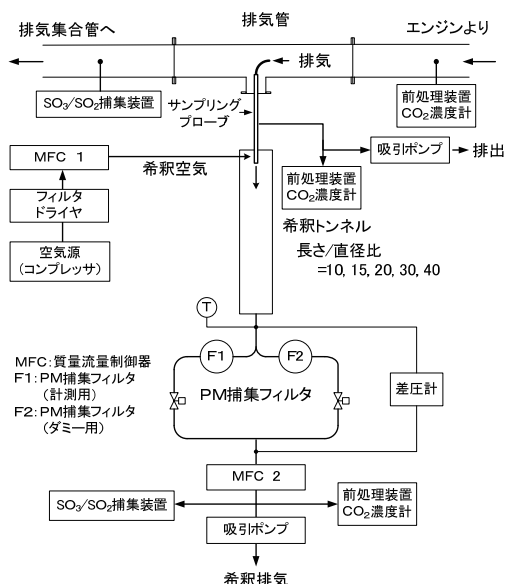


図-2.3 排気希釈システムの概要

本システムは、排気の一部を分流した後、希釈、冷却し、希釈排気全量から PM を捕集するシステ

ム (分流方式の排気希釈システムで希釈排気を全量捕集する全量捕集型) である。

本排気希釈システムは、希釈トンネル、希釈空気/希釈排気流量制御部、システム制御部から構成されている。希釈トンネルは、内径 25mm の円筒で、有効長 990mm の標準品 (長さ/内径比 $L/D=40$) の他、希釈トンネル壁面への粒子の沈着が PM 捕集率に及ぼす影響を検討するため、 $L/D=10, 20$ の異なる希釈トンネルで PM 捕集が行える。希釈トンネルはその外側に環状流路を持ち、そこに空気を流すことにより雰囲気温度の影響を受けにくい構造になっている。

主要目を表-2.2 にまとめて示す。

表-2.2 排気希釈システムの主要目

希釈トンネル	内径(mm)	25
	有効長さ(mm)	990
捕集フィルタ	外径(mm)	70
	有効径(mm)	60
流量制御器	希釈空気温度(°C)	>15
	希釈空気流量(SLM)	≤100
	希釈排気流量(SLM)	≤100

・SLMはl/min.単位で20°C、1気圧換算値

JIS 規格では、採取した排気と希釈空気の混合促進の目的での混合オリフィスの使用を許容しているので、この構造が、PM 排出率計測に及ぼす影響、希釈トンネル壁面への PM 成分の沈着損失に及ぼす影響を調べるため、絞り比の異なる混合オリフィスに交換可能な混合部に交換できる。

サンプリングプローブは、JIS B 8008 に準拠し、内径 4mm、厚さ 1mm のステンレス管を曲げて上流向きに開口したものを使用した。プローブは部分的に二重管構造とし、採取した排気が希釈空気や壁面を通しての放熱により冷却され、排気中の凝縮性成分が希釈トンネルに入る前にプローブ壁面に沈着するのを抑制している。以下、これを”標準プローブ”と呼ぶ。なお、プローブ長さは約 0.5m と極力短くし、排気トランスファチューブは使用していない。

また、排圧脈動による希釈空気の逆流を無くするため、改良した採取プローブを使用した。以下、これを”改良プローブ”と呼ぶ。改良プローブでは、採取した排気の一部を採取プローブ途中からポンプにより抽気するもので、残りの排気が希釈トンネルに送られる。この方式により、採取した排気の CO_2 濃度を監視することによって、希釈空気の逆流の有無を確認することが出来るとともに、排気の脈動の強さに応じて分流する排気流量を調

整し、希釈空気の流れを防ぐことができる。以下の実験では、特別に断らない限り改良プローブを使用した。

流量制御部は、除塵、除湿した圧縮機からの圧縮空気の温度、流量を制御（温度： $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ）して希釈トンネルに供給する。希釈排気及び希釈空気の最大流量は毎分 100 リットル（ 20°C 、1 気圧換算）で、希釈空気流量と希釈排気吸引流量を制御することにより、排気サンプルを 4 倍以上に希釈できる。希釈排気と希釈空気の流量調整、希釈空気の温度調整により、PM 捕集の間、フィルタ前温度を規定されている範囲（ $47^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 以内、本研究では PM 重量変動を抑えるため、米国環境保護庁 U.S. Environment Protection Agency: EPA の 2007 年規制に準じた）に保つことが出来る。

排気の希釈比 q は(2.1)式により、排気、希釈空気及び希釈排気中の CO_2 濃度から算出する。

$$q = \frac{[\text{CO}_2]_E - [\text{CO}_2]_A}{[\text{CO}_2]_D - [\text{CO}_2]_A} \quad (2.1)$$

排気の希釈比を算出するのに必要な排気中及び希釈排気中の CO_2 濃度は、2 台の CO_2 濃度計（島津製作所製、CGT-7000）を用いて計測する。この CO_2 濃度計は 2.0%、10% の濃度計測レンジを持ち、計測精度はフルスケールの 1% 以内である。

フィルタに捕集された PM の計量は、マイクロ天秤（メトラ製、MT5 型）を使用して行った。計測容量は最大 5.1g、最小表示単位は $1\mu\text{g}$ である。PM 捕集フィルタの捕集前後の重量管理及びマイクロ天秤秤量精度の確保のため、マイクロ天秤、PM 捕集フィルタを温度、湿度が制御された恒温恒湿槽（東京ダイレック製、PWS-80NF 型）に格納した。この恒温恒湿槽の清浄度は、米国連邦規格 CLASS-100 に準拠したもので、温度は $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で設定温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に、また相対湿度は、 22°C において 50～65%RH の範囲で、また 25°C において 40～65%RH の範囲で $\pm 3\%$ RH 以内に制御できる。

本研究では、燃料中の硫黄分に由来し（一部は潤滑油に由来）、PM 中に水和した硫酸、硫酸塩（硫酸カルシウム等）として存在する 6 価まで酸化された硫酸分をサルフェートと呼ぶ。サルフェートは PM からイオンクロマトグラフ（以下 IC と略記）で使用する溶離液中（ $12\text{ mmol NaHCO}_3 + 0.6\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$ ）に超音波抽出した後、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）として定量する。硫酸イオンの定量分析はサプレッサ型イオンクロマトグラフ（島津製作所製、コントローラ：SCL-10AVP、カラム：

Shim-pack IC-SA2）を用いて行った。一方、Ca の抽出・定量は、IC 移動相（ $3.5\text{ mmol H}_2\text{SO}_4$ ）をいれた容器にフィルタを入れて密封し、超音波洗浄器により抽出した後、抽出液中の Ca 濃度を IC（島津製作所製、コントローラ：SCL-10AVP、カラム：Shim-pack IC-SC1）で定量した。

また、フィルタに捕集された PM からジクロロメタンを用いて溶媒抽出（ソックスレー抽出法）されたものを、マイクロ天秤を用いて SOF として定量する。

2) 硫黄酸化物捕集装置

排気中の硫黄酸化物を分離・定量するために使用した硫黄酸化物捕集装置の概要を図-2.4 に示す。

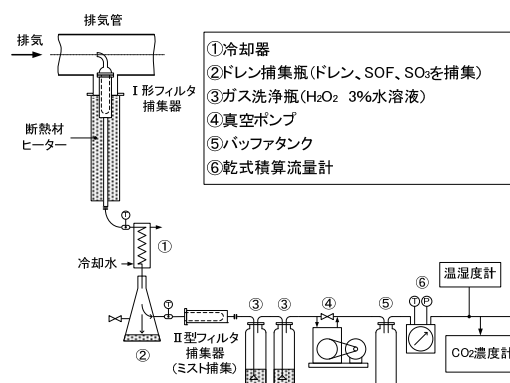


図-2.4 硫黄酸化物捕集装置の概要

吸引ノズル、円筒フィルタホルダとそれにつながる延長管部分については、ダスト計測法（JIS Z 8808）に準じたステンレス製のもの又は石英製のものを使用し、いずれも SO_3 が凝縮しないよう、 200°C 以上と酸露点より十分高い温度に保ちながら排気を吸引した。延長管と凝縮器の間はテフロンチューブで繋ぎ、テフロンチューブは自然放熱とした。

排気サンプルは円筒フィルタ（JIS Z 8808 の I 型）を通して固体粒子、排気温度でミスト化している高沸点炭化水素等を除いた後、冷水で冷やされた硬質ガラス製冷却器で SO_3 、ドレン及び円筒フィルタ（I 型）を通過した炭化水素の一部が凝縮して分離される¹²⁾。

ドレン捕集瓶からのキャリーオーバーは円筒フィルタ（JIS Z 8808 の II 型）で捕集する。その後、ガス洗浄瓶 2 本（濃度 3% の過酸化水素水をそれぞれ 300ml 充てん）で SO_2 を回収する。排気吸引後、直ちに冷却器上流から窒素ガスを流して凝縮水に溶解した SO_2 を窒素ガス中に放散させ、過酸化水素水に吸収させる。

円筒フィルタ（Ⅱ型）までに回収される硫黄酸化物を硫酸イオンとして分離・定量する。

2.1.3 計測装置

1) 粒径分布計測

本研究では、PM の粒径分布計測のため、電子式低圧インパクト Electrical Low Pressure Impactor (DEKATI 製、以下 ELPI と略記) を使用した。ELPI は、分級段数が 12 段と限られ、詳細な粒径分布は得られないものの、ほぼ実時間（最少サンプリング周期：1 秒）で粒径分布が計測できる上、分級された粒子を捕集プレート上に回収することが出来るため、粒径分布計測後に粒子の観察、粒子の成分分析も可能である。

以下に ELPI の粒径分布計測原理を説明する。

図-2.5 に ELPI に用いられているカスケードインパクトの分級原理を示す¹³⁾。

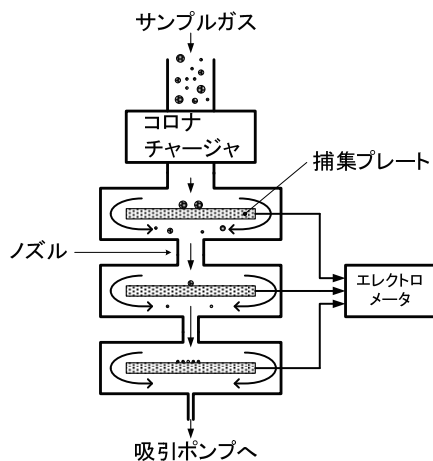


図-2.5 カスケードインパクトによる分級

カスケードインパクトはノズルと捕集プレートから構成されるインパクトを多段重ねたものである。各インパクトステージでは粒子を含む流れがノズルから噴出して捕集プレートに衝突する。その際、ノズル径、ノズルからの噴出速度等によって決まる粒径より粒径が大きい粒子は、捕集プレートに対向する流れの流線の曲りに追従できず、捕集プレートに衝突して付着する。上流から下流に向かってノズル径が小さくなるようなインパクトを多段配置することによって、流れの中の粒子を分級することが出来る。なお、分級用インパクトの上流にはカットインパクトが取り付けられており、 $10\mu\text{m}$ より大きな粒子は除去される。

粒径分布計測では、まず、排気中の水分の影響や粒子の凝集を防ぐため、排気希釈装置を用いて排気を希釈する。次に希釈された排気の一部をサ

ンプルガスとして ELPI に導入し、カスケードインパクトに入る前にサンプルガス流中でコロナ放電を起こし、その中の粒子に正の電荷を与える。

次に分級下限（ 30nm ）より小さい超微小粒子を、チャージャ部下流に設けられたトラップと称されるモビリティ捕集部で除去し、それ以外の粒子をカスケードインパクトに送る。カスケードインパクトでは、荷電粒子は粒径に対応するインパクトステージに捕集されて電荷を放出する。インパクトの各段は電気抵抗が非常に大きいテフロンリングで絶縁されており、粒子がインパクトの各ステージのプレートに捕集された際に放出する微弱な電流を段毎に検出できる。この電流変化を付属の解析ソフトウェアで処理（空気力学的径、粒径別荷電効率等による補正）することによって PM の個数濃度分布を実時間で計測することができる。

なお、物理法則、仮定に従って個数濃度分布の他、表面積、体積、質量単位への換算も可能である。

カスケードインパクトの各ステージの捕集プレートにはアルミ箔を取り付けることができるので、計測後、アルミ箔を取り外し、その上に捕集された粒子を観察することも可能である。

表-2.3 に本装置の分級性能を示す。

この表の中位径はインパクトに 50% の粒子が捕集される粒径を空気力学的径（密度 1g/cm^3 の球形粒子）で示す。

表-2.3 ELPI の分級性能

ステージ	ノズル数	ノズル径 (mm)	中位径 (μm)
13	1	8.3	10.01
12	1	6.3	6.59
11	3	3.2	3.92
10	14	1.4	2.42
9	17	1	1.58
8	20	0.7	0.980
7	48	0.4	0.627
6	50	0.3	0.386
5	27	0.3	0.249
4	19	0.3	0.161
3	21	0.3	0.101
2	40	0.3	0.058
1	69	0.3	0.029

2) 走査式電子顕微鏡

ELPI で分級された PM 粒子を観察するため、ELPI で粒径分布計測を行った後、インパクトに取り付けたアルミ箔を取り外し、その表面に捕集された粒子の形状、成分元素を、走査式電子顕微

鏡 FE-SEM（日本電子製、JSM-8500F 型）を用いて観察した。この電子顕微鏡には、成分分析が可能なエネルギー分散型 X 線検出器 EDX（日本電子製、JED-2200 型）が付属している。表-2.4 に電子顕微鏡の主要目を示す。

走査式電子顕微鏡は、試料表面に電子線を照射したときに試料から発生する 2 次電子を検出することにより、サンプルの表面形状を観察できる。本装置は従来のタングステンフィラメントを用いた電子顕微鏡に比べ、電子線を細く絞ることができるのが特徴で、高い分解能が得られる。また、同時に発生する反射電子の回折現象や特性 X 線のエネルギー分析から、結晶の情報や元素情報を得ることができる。本研究における観察では、加速電圧は 15～20kV で行った。

表-2.4 電子顕微鏡の主要目

方式	ショットキー電界放射型(フィールドエミッション型)
加速電圧(kV)	0.5～30
最大エミッション電流(A)	100
観察倍率	10～500,000倍
像の種類	二次電子像, 反射電子像(組成像, 凹凸像)
分析装置	エネルギー分散形X線検出器(EDS) 検出可能元素:B～U, マッピング機能

3) 全炭化水素自動分析計

全炭化水素自動分析計（日本サーモ製、MODEL 51C-HT 型、以下 THC 計と略記）を使用し、排気及び希釈排気中の全炭化水素（THC）濃度を計測した。

表-2.5 に THC 計の主要目を示す。

本 THC 計は、水素炎イオン化法（FID）によりサンプルガス中のメタンを含む全有機化合物の炭素原子数に比例した出力を与える。恒温槽温度を 125～200℃の任意の温度に設定でき、排気中の炭化水素濃度計測に使用できる。なお、排気脈動、高沸点炭化水素分の加熱導管壁面への付着が計測結果に影響することが懸念されたので、予め排気脈動の影響が無いことを確認して使用した。

表-2.5 THC 計の主要目

項目	内容
検出方式	水素炎イオン化法(FID)
最少検出感度	0.05ppmC
ノイズ	1%FS以下
ドリフト	1%/day以下
レンジ	1～10000ppmC
恒温槽温度	125～200℃で設定可
応答時間	約5秒(90%値)
試料採取量	1リットル/分(標準)

4) 熱重量分析装置

物質を加熱または冷却したとき、あるいは一定の温度に保持したときの物質の重量変化を温度または時間の関数として求める熱重量測定（Thermogravimetry、以下 TG と略記）と呼ばれる手法を用いれば、物質の物理的、化学的性質や変化を比較的容易に調べることができる。今回、SOF の由来を検討するため、TG に使用される熱重量分析装置（TA Instruments 製、TGA-Q5 型）を用いて雰囲気温度と SOF 試料の重量変化の関係を分析した。

表-2.6 に本研究で使用した熱重量分析装置の性能の概要を示す。

熱重量分析では、試料セルに一定量の試料を採った後、天秤に載せ、電気炉を上昇させて試料セルを電気炉内にセットする。天秤が安定したら雰囲気ガスを流しながら予め決めた昇温パターンに従って加熱し、その間の温度、重量の時間変化を記録する。なお、今回使用した装置では、温度は試料セル近傍の雰囲気ガス中に固定した熱電対で計測する。

本装置を使うことによって、ある雰囲気条件における雰囲気温度の上昇（下降）による試料の重量変化を、時間（温度）に対して記録したもの（以下 TG 曲線と呼ぶ）や試料の重量変化率を時間（温度）に対して記録したもの（以下 DTG 曲線と呼ぶ）を得ることができる。

雰囲気温度上昇過程では、沸点の低い成分から蒸発して重量変化が起きる。試料と雰囲気が平衡状態ではないため、分析条件（昇温速度、雰囲気ガス流量、試料重量等）によって結果が異なるが、適切に選んだ一定の分析条件において得られた TG、DTG 曲線を比較することにより、成分の構成をおおよそ把握できる。

表-2.6 熱重量分析装置の性能

項目	内容
天秤容量	5g
最大試料重量	1g
重量精度	±0.01%
感度	0.1 μg
温度範囲	常温～1000℃
等温度正確性	±1℃
雰囲気	窒素又は空気

5) その他の計測装置

燃料の流量計測には、容積式積算流量計（オーバル製、LSA976-430A 型）を用いた。この流量計の精度は指示値の±0.5%である。また、重量法

による燃料流量の計測には電子天秤 (Sartorius 製、QA 60FEG-S 型) を用いた。

DBDS の流量は、電磁式天秤 (エー・アンド・デイ製、GP-12K 型) を使用して計測した。この天秤の性能は、計測容量 12kg、精度 1g で、実験前後に錘 (1kg と 5kg) で精度を確認して使用した。天秤上に置かれたステンレス鋼製容器中の DBDS の重量減少量を計測することによって硫黄分添加量を求めた。

大気状態の計測については、大気圧の計測は水銀気圧計 (鈴木製作所製、フォルトン式) を用いて行った。吸気及び積算流量計流出ガスの温度、湿度は、温湿度計 (Testo 製、635-2 型) を用いて行った。この温湿度計の温度、湿度の計測精度はそれぞれ $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内、2%RH 以内である。吸気の温度、湿度計測場所は、実験用機関、排気管からの輻射熱の影響を避けるため、実験室内で実験用機関から約 5m 離れた位置とした。

2.2 実験方法

2.2.1 フィルタ重量法による PM 排出率計測

PM 計測は、JIS B 8008-1:2000 に準拠して行った。

PM 計測にあたって、実験機関は表-2.7 に示す負荷特性、負荷率に対する出力、回転速度で運転した。

表-2.7 実験機関の運転条件

運転特性	負荷率, (%)	25	50	75	100
船用特性	出力, (kW)	64	129	193	257
	回転速度, (rpm)	265	333	382	420
発電特性	出力, (kW)	64	129	193	257
	回転速度, (rpm)	420	420	420	420

PM 計測に先だって、実験機関を起動、暖機運転した後、実験条件の負荷特性、出力、燃料条件の下で 30 分間運転して機関の運転状態を静定させる。静定したかどうかの判断は計測部排気温度によって行った。また、燃料性状を変えた場合 (硫黄含有率、燃料種) は、燃料配管内の燃料が十分置換される (出力 75% で 1 時間運転) のを待って計測を行った。

排気タービン出口温度が静定するまでの間を利用して PM 捕集の準備作業として、希釈トンネルのダミーフィルタ側配管に希釈排気を流し、希釈率、希釈トンネル冷却空気流量を調整して希釈排気温度が規定範囲内になるようにする。本研究では PM のフィルタ捕集に際し、フィルタ前温度を $47\pm 5^{\circ}\text{C}$ に調節した。また希釈空気の温度は

$25\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲に調節した。

排気タービン出口温度が静定したのを確認した後、捕集フィルタを取付けて捕集フィルタ側配管に希釈排気を流し、所定の PM 捕集量 (1.3mg 以上) になるよう、フィルタ前後の差圧制限 (25kPa 以内) を勘案して、約 10 分間かけて PM を捕集する。排気希釈システムを使った排気の PM 捕集では、排気脈動の影響を受けることがある。その際は、改良プローブを使用した。

PM 捕集量の秤量に関わって、フィルタを次の様に管理した。PM 捕集実験に先だって、使用するフィルタを恒温恒湿槽 (25°C 、50%RH) に 12 時間以上置いた後、マイクロ天秤によりその重量を計る。その後 PM の捕集に使用し、捕集後フィルタを恒温恒湿槽 (25°C 、50%RH) におよそ 24 時間置いた後、マイクロ天秤により重量を計る。PM 捕集前後の重量差から PM 捕集量を求め、フィルタ重量法の手順に従って (2.2) 式で定義される PM 排出率 EI (g/kWh) を算出する。

$$EI = \frac{q(m_{PM}/V_D)V}{P} \quad (2.2)$$

燃料性状、PM 捕集条件が PM 排出率計測結果に及ぼす影響を定量的に検討するため実験機関排気の PM 捕集実験を行った。

実験の範囲は、船用特性/発電特性の出力 25、50、75、100% において、燃料中の硫黄含有率 0.05 ~ 3.2%、希釈トンネルの L/D=10、20、40 及び混合オリフィス (絞り比 0.46) の有無、また、JIS B 8008 で使用が認められているフィルタであるフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルタとフッ素樹脂膜フィルタを使用し、フィルタにより PM 捕集性能に差異がないか検討した。

2.2.2 排気希釈システムの捕集損失の検討

1) サルフェート捕集損失による方法

硫黄含有率の高い燃料を使用する船用ディーゼル機関の排気の PM 計測では、フィルタに捕集された PM に硫酸化物 (SO_3) 由来成分である水和した硫酸、硫酸塩が多く含まれる。それらを硫酸イオン (SO_4^{2-}) として定量したサルフェートに着目して、PM 計測システムの捕集性能を評価する手法を検討した。

まず、どの位の比率で燃料油中の硫黄分が PM のサルフェート分として捕捉されているかを (2.3) 式で PM 転化率と定義する。

$$PM\text{転化率}(\%) = \frac{q(m_D/v_D)}{rG(M_{Sul}/M_S)/V} \times 10^4 \quad (2.3)$$

次に、排気中の SO_3 を凝縮法（冷水による間接冷却）によって回収した後、硫酸イオンとして定量した排気中の SO_3 量から、燃料油中の硫黄分が排気中のサルフェートに転化する比率を(2.4)式でサルフェート転化率として定義する。

$$\text{サルフェート転化率}(\%) = \frac{(m_E/v_E) K_{wt}}{rG(M_{Sul}/M_S)/V} \times 10^4 \quad (2.4)$$

次に、排気と PM 中の硫黄分を比較することにより、PM の主要成分であるサルフェートについて、PM 計測システムの捕集性能の妥当性を検討する。(2.3)、(2.4)式からサルフェート捕集率を(2.5)式で定義する。

$$\text{サルフェート捕集率}(\%) = \frac{q(m_D/v_D)}{(m_E/v_E) K_{wt}} \times 10^2 \quad (2.5)$$

燃料中の硫黄含有率がこれらに与える影響について検討した。

2) ダスト中の Ca による方法

Ca を指標物質としてサルフェートと同様の方法によって排気希釈システムの捕集損失を評価する方法を検討した。

排気中のダストを JIS Z 8808 に準じてフィルタ捕集し、その中から Ca 分を IC の溶離液（希硫酸）に抽出し、IC で定量した。PM 捕集フィルタからも同様に Ca 分を抽出してその濃度を比較することによって、排気希釈システムの捕集性能を検討した。

なお、ディーゼル機関排気には脈動があるため JIS Z 8808 に規定される等速吸引条件を満たすことは難しいため、平均流速で等速となる条件を中心に吸引流速比（＝吸引流速/排気流速）を変えて、非等速吸引の影響を確認した。

2.2.3 熱重量分析による SOF の由来検討

SOF の発生由来を熱重量分析によって検討した。

分析試料の調整方法について述べる。フィルタ

重量法で捕集した PM のソックスレー抽出（溶媒：ジクロロメタン、沸点 40℃）を行って抽出した SOF を、再度ジクロロメタンで溶かし、それを少しずつ試料セルに入れて 50℃の雰囲気中でジクロロメタンを蒸発させることを繰り返し、乾固して試料セルに残ったものを分析試料とした。

熱重量分析では、蒸発による試料の重量変化を非平衡状態で分析するため、分析条件（試料量、昇温速度、雰囲気ガス供給速度等）がその結果に影響を与えるため、予め条件を変えて予備的に分析を行って分析条件を決め、その条件の下で試料の重量変化を分析した。表-2.8 に本研究での分析条件を示す。

熱重量分析では、一定量の SOF を一定の温度パターンで上昇する雰囲気中に置き、その重量変化を調べ、燃料、潤滑油及びその混合サンプルの重量変化のパターンを比較することによって、SOF の発生由来（燃料か潤滑油）及びその由来割合を調べた。

併せて、排気、希釈排気の THC 濃度計測を行い、その結果を比較することによって PM 捕集フィルタに捕捉されない炭化水素分の割合について検討した。加熱導管の温度は 190℃に設定した。

表-2.8 SOF 分析条件

項目	内容
試料セル	白金製開放セル
試料量	1.5±0.5mg
温度制御	非等温法／昇温速度: 10℃/min. 温度範囲: 室温～950℃
雰囲気	窒素、供給速度 60ml/min

2.2.4 燃料、潤滑油、硫黄分添加剤の性状

燃料、DBDS、潤滑油の一般性状分析は日本油化工業株式会社分析センタに、成分（C、H、N、O）分析は三井化学分析センタにそれぞれ委託して行った。

本研究では、燃料として低硫黄 A 重油（以下 LSA 重油と略記）と C 重油を使用した。燃料中の硫黄含有率の影響を調べるため、LSA 重油に DBDS を添加した燃料も使用した。DBDS の性状は、燃料に比較的近く、燃料に混合した場合、燃料としての性状を大きく変えることなく燃料中の硫黄含有率を変えることが出来る。また、潤滑油の一部は蒸発して排気の一部となり、PM の成分として捕集されることから燃料と同様に性状、組成の分析を行った。

表-2.9 に燃料、硫黄分添加剤、潤滑油それぞれの分析結果の一例を示す。

表-2.9 燃料、硫黄分添加剤(DBDS)、潤滑油の性状分析結果

油種	LSA重油	C重油	DBDS	潤滑油
密度@15°C(g/cm ³)	0.8693	0.9621	0.9223	0.8967
動粘度@50°C(mm ² /s)	2.4	161.0	1.4	63.3
引火点(°C)	78	97	70	222
流動点(°C)	-27.5	-2.5	-5.0	-15.0
残炭(wt%)	0.07	12.66	0.08	1.41
水分(wt%)	0.01	0.02	0.01	0.17
灰分(wt%)	0.00	0.02	0.02	1.02
硫黄分(wt%)	0.06	2.29	35.1	0.52
窒素分(wt%)	0.15	0.330	0.13	—
総発熱量(J/g)	44845	43230	34949	—
金属成分(Na, Mg, Al, Si, Ca, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Su, Ba, Pb), mg/kg(ppm)	Na=1, V=1	Na=8, Al=2, Si=1, Ca=3, V=50, Fe=30, Ni=22, Ba=1	Na=201, Cu=1	Na=3, Mg=14, Al=4, P=443, Ca=4240, Fe=2, Cu=2, Zn=526, Pb=1

3. 実験結果及び考察

3.1 PM 計測値の妥当性検証

3.1.1 サルフェート捕集性能の観点からの検証

硫黄分の燃焼に伴ってサルフェート(硫酸塩、SO₃など硫黄の酸化数VIのもの)とSO₂(硫黄の酸化数IV)が生成され、その中でSO₃は温度低下とともに凝縮するため、排気希釈システムにより温度を下げて捕集するPM計測においては、その一部は不可避免的に計測システム内に沈着する。

そこで、PMの主要成分であるサルフェートを分流希釈法における捕集性能の指標の一つとして考えた。高硫黄燃料でもサルフェート捕集率が変わらなければ燃料中の硫黄分の制限を越えた条件でも計測法が有効であると考え、LSA重油にDBDSを加えた燃料で実験機関を運転し、排気のPM計測実験を行った。

実験機関を船用特性の出力75%で運転し、排気のPMを捕集した後、サルフェートを分離定量した。燃料中の硫黄含有率はLSA重油にDBDSを添加することによって変えた。

その結果を図-3.1に示す。

PM及びサルフェートの排出率は燃料中の硫黄含有率に比例して増加し、燃料中の硫黄分がPMのサルフェートへ変わる比率、PM転化率は燃料の硫黄含有率によって若干変化するものの、1.5%~2.5%となった。

これと並行して排気中のサルフェート、SO₂濃度計測を行った。これらの捕集にはJIS Z 8808に準じた捕集器材(図-2.4参照)を使用し、ダスト中の硫酸塩はI形フィルタに、SO₃は6°Cの冷水を通した冷却器とその下流に取り付け

たII形フィルタに捕集した。フィルタに捕集されたサルフェートは超音波洗浄器に20分かけて抽出した。また、捕集器、冷却器等の壁面に付着したサルフェートは純水で洗浄、回収した。以上により捕集されるものをサルフェートとして定量した。また、SO₂は濃度3%のH₂O₂水溶液300mlを入れた吸収瓶2本により吸収して捕集する。これらのサンプルを、イオンクロマトグラフを用いて分析し、硫酸イオンとして定量した。その結果を図-3.2に示す。

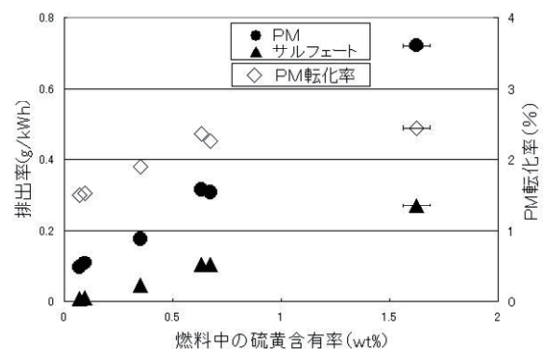


図-3.1 PM 排出率と PM 転化率

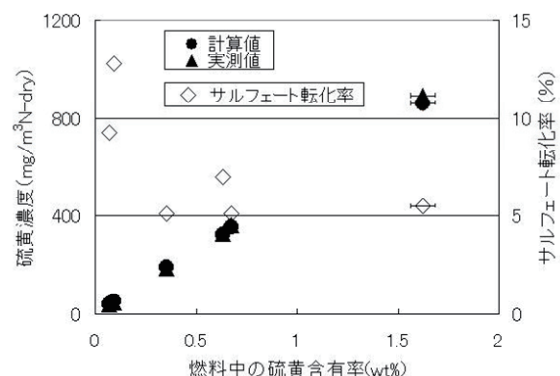


図-3.2 排気中硫黄濃度とサルフェート転化率

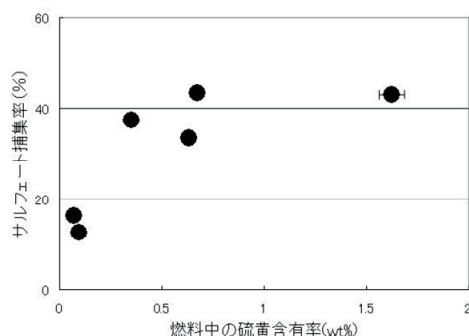
燃料中の硫黄分が排気中のサルフェートへ変わる比率、サルフェート転化率は、硫黄含有率0.8%の1/2~2倍の範囲で約5%であった。ただし、硫黄含有率が0.05%程度ではサルフェート転化率が急増する傾向が見られる。これは排気ドレンへのSO₂の溶解込みの影響と推察され、SO₂/SO₃分離精度向上が課題として残された。

なお、検討に先だって全硫黄量を排気流量と排気中の硫黄濃度及び燃料消費率、燃料の硫黄含有率、からそれぞれ算出し、その差が±5%以内であり、計測精度の範囲内で全硫黄量が一致していることを確認している。

図－3.1 と図－3.2 の結果を比較することにより、排気希釈システムのサルフェート捕集率の観点から、フィルタ重量法の適用範囲拡大の可能性について検討する。

図－3.3に燃料の硫黄含有率とサルフェート捕集率の関係を示す。

これによれば、本研究で使用した排気希釈システムでは、排気中のサルフェートのおよそ半分が捕集されていない。この指標は分流希釈法の捕集性能の指標として使うことができる。排気希釈システム内でのサルフェートの損失は避けがたい現象ではあるが、硫黄含有率 0.8%を挟んでサルフェート捕集率が変化する傾向は見られないことから、サルフェート捕集性能の観点に限れば、燃料中の硫黄分が 0.8%を超える範囲への分流希釈法の適用の可能性が示された。



図－3.3 サルフェート捕集率

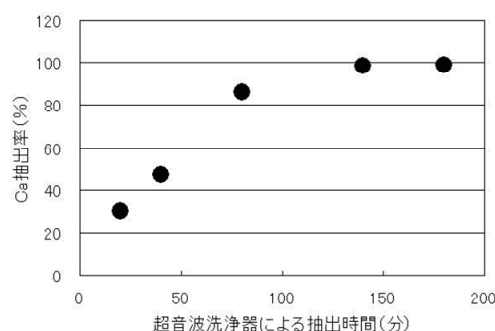
3.1.2 カルシウム捕集性能の観点からの検証

PM 中には Ca が多く存在する。本研究で使用した LSA 重油には Ca は含まれておらず、潤滑油の金属系清浄剤の成分に由来すると考えられる。排気中の Ca 濃度は比較的高く、排気中の Ca 量を定量することにより、PM に含まれる固体成分の捕集性能の指標として使えるか検討した。

分析に先だって、その起源である潤滑油とそれを加熱したものから IC において陽イオン検出に用いる移動相 ($3.5 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$) に抽出でき、IC にて Ca を検出できるか調べた。

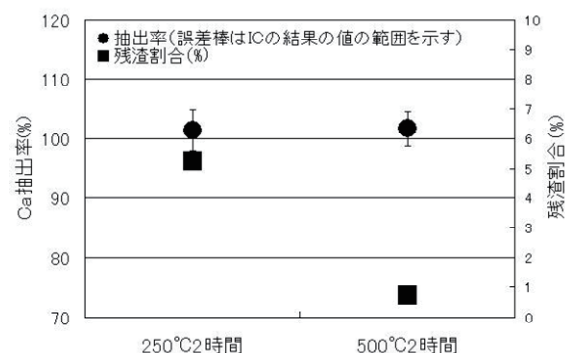
潤滑油と IC の移動相を入れた容器を超音波洗浄器に入れて抽出操作によって Ca 抽出する際の抽出時間と Ca 抽出率の関係を図－3.4 に示す。

この図に示されるように、潤滑油中の Ca 分は超音波抽出操作を 150 分以上行うことによって 100%抽出できることが確認された。従って、潤滑油からの Ca 抽出は 180 分間の超音波抽出操作によることとした。



図－3.4 Ca 抽出率と抽出時間

加熱による潤滑油の重量減少率と、Ca 抽出率の関係を図－3.5 に示す。



図－3.5 Ca 抽出率と加熱温度

加熱温度が高い方が蒸発残渣の割合が少なくなるが、Ca の抽出率はいずれもほぼ 100%となることが確認できた。さらに、潤滑油を加熱した場合でも、Ca は蒸発残渣に残ることが確認された。

以上の確認の後、ダスト捕集機材を用いて排気中の粒子を捕集して Ca を定量した。ダストの捕集には石英フィルタ（円形）を使用した。

排気中に含まれる Ca 濃度と吸引速度比の関係を図－3.6 に示す。

Ca 濃度は吸引流速比により若干変化する傾向も見せるが、同じ吸引流速比でも Ca 濃度にばらつきが見られる。ダストの捕集では、排気流速とサンプル吸引流速が同じでないことと排気とサンプルガスの粒径分布に差が生じ（非等速吸引誤差）ダスト濃度が正しく計れない。ダストが大きいほどまた吸引流速比が大きくなるほど、粒子質量濃度が低く計測される。また、Ca 濃度変化が大きい理由として、潤滑油の消費は制御されていないため時間的に一定でないことが考えられる。

そこで、PM 捕集からの Ca 濃度との比較に際しては、吸引流速比を等しくし、同時捕集することとした。

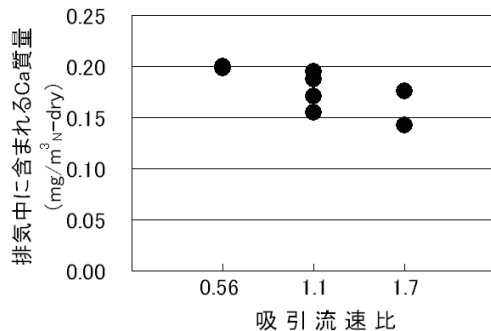


図-3.6 排気中の Ca 濃度

図-3.7に PM 計測とダスト計測による排気の Ca 濃度を示す。

マイクロトンネルと同じ吸引流速比 1.1 では、PM 計測による Ca 濃度はダスト計測のその約 60%となった。これは PM 計測の排気希釈システムの捕集性能を定量的にあらわす指標の候補になると考えられる。

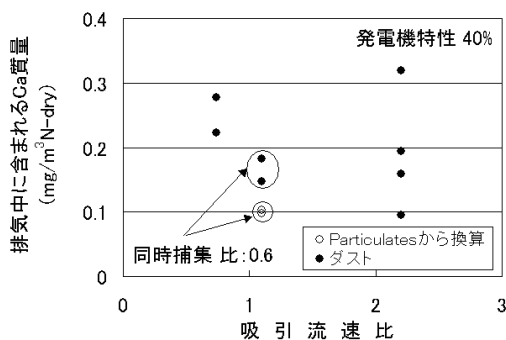


図-3.7 Ca 濃度と吸引流速比

以上の実験結果から、本研究で使用した分流方式の排気希釈システムの捕集率は、サルフェートではおよそ 50%、Ca ではおよそ 60%と見込まれ、分流希釈法の捕集性能の指標となりそうな値を得ることが出来た。

また、規格から拡張の観点からは、有効性検証の一つの方法を示すことができた。硫黄含有率 0.8%を挟んでサルフェート捕集率が変化していないことから、硫黄分の適用範囲の拡張の可能性が示された。

今後、精度の向上、事例の積み重ねが課題として残されている。

3.2 実験機関の PM 排出特性

3.2.1 PM 排出率に及ぼす硫黄含有率の影響

燃料中の硫黄含有率が PM 及びその成分排出率に及ぼす影響を図-3.8に示す。運転条件を船用特性の出力 75%とし、LSA 重油に DBDS を添加して硫黄含有率を変えている。図中の結合水の量は、25℃、50%RH で平衡状態にある結合水/サルフェート質量比を 1.3 と仮定して推算した値を示している¹⁴⁾。なお、本実験結果は標準プローブを使用して得たものである。

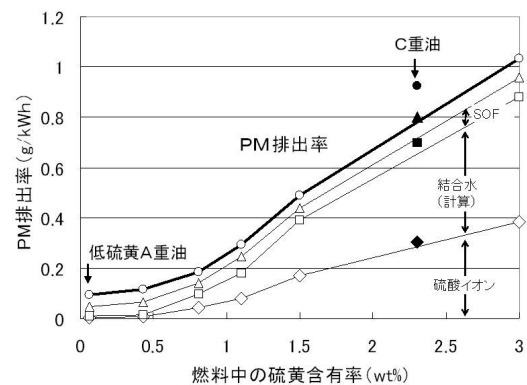


図-3.8 PM 排出率に及ぼす硫黄含有率の影響

硫黄含有率が増すとそれに比例して PM 排出率が増す。PM 排出率の増加分はサルフェートとその結合水の増加でほぼ説明できる。硫黄含有率が同じ LSA 重油+DBDS と C 重油のサルフェート分の排出率は、ほぼ一致しており、LSA 重油に DBDS を添加して硫黄含有率を変えた結果は、船用燃料油の硫黄含有率の影響を模擬していると考えられる。

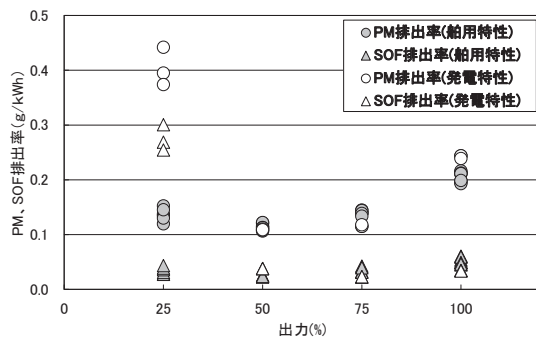
PM からサルフェートとその結合水を除いた成分、すなわち SOF (実測値) とドライスート (残余) に相当する量は、硫黄含有率が同じ条件で比較すると、C 重油の値が LSA 重油+DBDS の値にくらべて約 2 倍になっている。

この様に、C 重油のような低質油では、主に燃料中の硫黄分に起因してサルフェート及びその結合水が増すことにより PM 排出率が高くなるが、SOF とドライスート分の増加も二次的に影響し、C 重油での PM 排出率は LSA 重油のその約 10 倍となった。

3.2.2 SOF の排出特性とその由来

1) SOF の排出特性

実験機関について、LSA 重油で運転した場合の SOF の排出特性に及ぼす運転条件の影響を図-3.9に示す。



図－3.9 PM 排出率に及ぼす運転条件の影響

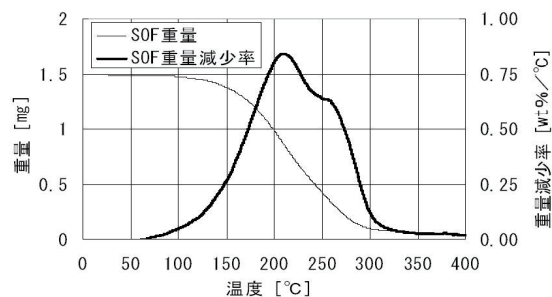
PM 排出率、SOF 排出率ともに出力 50%で最小になっている。発電特性の出力 25%で船用特性の結果に比べて PM 排出率が大幅に増加しているが、ほぼ SOF 排出率の増加で説明できる。

このように、高、低負荷域での PM 排出率の増加の一因は SOF の増加に起因しており、特に発電特性では顕著である。

2) 熱重量分析による SOF の由来検討

SOF の熱重量分析結果から、その発生由来を識別できないか調べるため、SOF 及び燃料と潤滑油の混合サンプルの熱重量分析を行った。

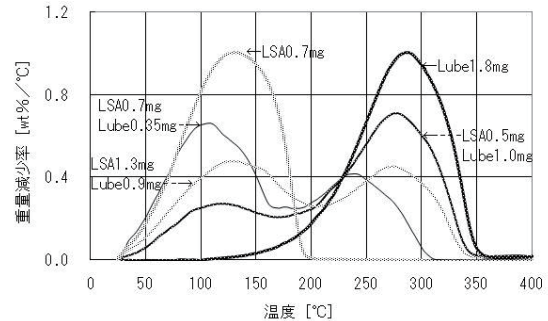
図－3.10 に SOF サンプルの熱重量分析結果の一例を、重量変化 (TG 曲線)、重量減少率の変化 (DTG 曲線) として示す。



図－3.10 SOF の熱重量分析結果
(TG 曲線、DTG 曲線)

TG 曲線を見ると、約 100°Cから重量が減少し始め、約 300°Cでほぼ重量減少が終わっている。重量の変化を詳細に検討するため、DTG 曲線を見ると、重量減少率は約 210°Cで主ピークを生じており、265°Cには副ピーク（肩状の変化）が認められる。DTG 曲線の方が細かい重量変化を識別でき、重量変化の開始、終了、ピーク温度を把握しやすいので、以下の結果は DTG 曲線で示す。

SOF の由来を検討するため、その元であると考えられる燃料 (LSA 重油) と潤滑油及びその混合物の熱重量分析を行った。その結果を図－3.11 に示す。



図－3.11 LSA 重油と潤滑油の
熱重量分析結果

この結果から、LSA 重油と潤滑油に対応した 2 つのピークが認められ、ピークの温度域は LSA 重油で 110～130°C、潤滑油で 240～290°C となっており、SOF 中の LSA 重油と潤滑油に由来する成分の組成が変わっていなければ、重量減少率のピーク温度域から両者は十分区別できる。なお、ピーク温度はサンプル中のそれぞれの成分の量が多くなると若干高くなる傾向がある。

図－3.12 に燃料、潤滑油と SOF の重量減少率と温度の関係を示す。

この結果から、SOF の DTG 曲線の副ピーク (265°C付近に見られる肩状の変化) は、ピーク温度から判断すると潤滑油に由来するものと推察されるが、主ピークの温度は 210°Cで、燃料、潤滑油の双方のピーク温度域には入っていない。

ところで燃料は燃焼室の高温雰囲気曝露に曝され、低沸点成分から蒸発、燃焼すると考えられ、SOF として残る成分は燃料の高沸点成分が中心であると推察される。軽油を燃料とする自動車の分野でも PM 排出量と 90%留出温度に強い相関があることが指摘されている¹⁵⁾。そこで、予め LSA 重油サンプル (初期重量約 24mg) を、TG 曲線で重量減少が止まる温度より少し低い温度 (本実験では 180°Cとした) に約 18 分間曝し、重量の 96%が蒸発して 1.0mg になった試料の熱重量分析を行った。その結果も図－3.12 に示している。

予め加熱処理した LSA 重油では、DTG 曲線に見られるピークを生じる温度は、LSA 重油のピーク温度とは異なり、約 205°Cで、SOF のピーク温度とほぼ一致した。これは加熱処理により低沸点成分が失われたことによると考えられる。

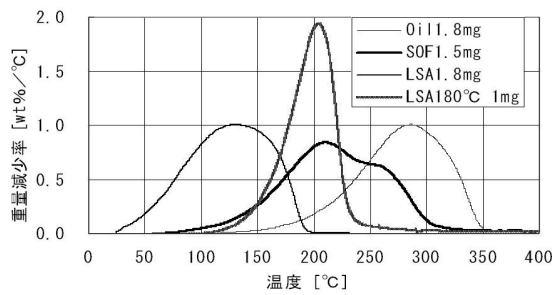


図-3.12 SOF と予加熱処理した
LSA 重油の比較

以上の結果から、LSA 重油の成分の内、比較的低沸点の成分は蒸発性、着火性、燃焼性が良く、未燃状態に止まり難く、それ以外の高沸点成分が未燃炭化水素分として排気に残留して SOF の成分になるものと推察される。潤滑油については、壁面近傍の比較的低温の領域にあり、構成成分の沸点範囲が比較的高温で、着火、燃焼し難いため、その組成を大きく変えることなく SOF になるものと推察される。従って、SOF の DTG 曲線に見られる主ピーク及び副ピークは LSA 重油の高沸点成分と潤滑油に由来するものと推察される。

以上の結果を受けて、SOF の DTG 曲線のピーク (210°C) と副ピーク (265°C) をそれぞれ燃料と潤滑油由来と仮定し、燃料と潤滑油の混合サンプルを予め蒸発処理した後、熱重量分析して DTG 曲線を求めた。潤滑油は 180°C で予加熱を行ってもサンプル量の減少はほとんどない。そこで、予加熱による潤滑油の減量はないと仮定して予加熱後のサンプル重量から燃料由来成分と潤滑油の重量比を推定した。また、予加熱は燃料分の減量が $90 \pm 5\%$ になるように行った。

その結果を図-3.13 に示す。ここで LSA は予加熱後の LSA 重油由来成分を表す。

DTG 曲線のパターンと比較した結果、SOF の DTG 曲線のパターンは、比較したパターンの中では燃料由来成分と潤滑油由来成分の重量比率が約 2:3 の混合試料のパターンに最も近く、このことから約 60% が潤滑油に由来すると推察される。

以上のように熱重量分析によって SOF の発生由来を検討することが出来ることを確認した。

いろいろの比率の燃料と潤滑油の混合サンプル、いろいろの蒸発条件で前処理した燃料と潤滑油の混合サンプル等の DTG 曲線のパターンをデータベースとして作り、それと SOF の DTG 曲線と比較することにより、SOF の発生由来についてある程度定量性を加味した検討を行える。

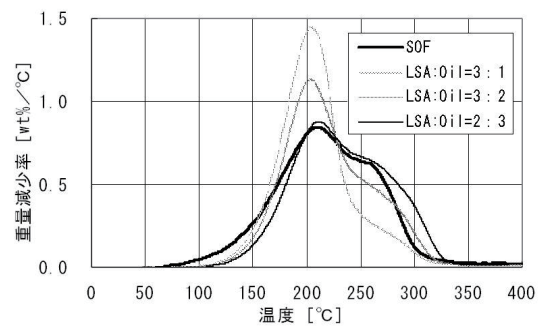


図-3.13 SOF と LSA 重油と潤滑油の
混合サンプル DTG 曲線
サンプル量 : 1~1.5mg

以上の手法を、異なる運転条件の PM から抽出した SOF に適用し、運転条件が、SOF の発生由来に及ぼす影響を調べた。その結果を図-3.14、-3.15 に示す。

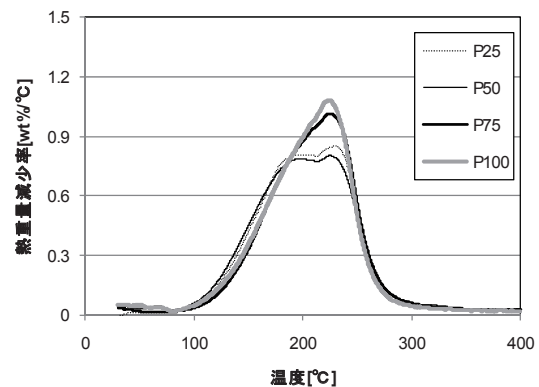


図-3.14 機関出力が SOF 由来成分に
及ぼす影響 (船用特性)

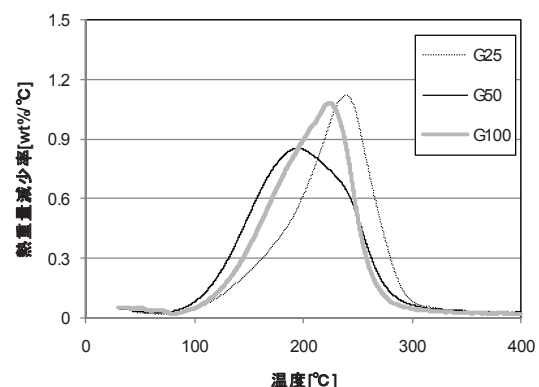


図-3.15 機関出力が SOF 由来成分に
及ぼす影響 (発電特性)

それぞれ船用特性と発電特性の結果である。いずれの負荷特性でも、高負荷では潤滑油由来成分が多く、低負荷では燃料由来成分が増す傾向を示している。発電特性 25% では特異的に潤滑油由来成分が多くなる傾向が見て取れる。

3) SOF 捕集量と排気及び希釈排気の THC 濃度の関係

PM 捕集フィルタで捕えられない炭化水素分を定量的に把握するため、排気と PM 捕集フィルタ下流の希釈排気の THC 濃度計測を行った。

実験機関の PM 計測での、排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度計測結果を図-3.16 に示す。

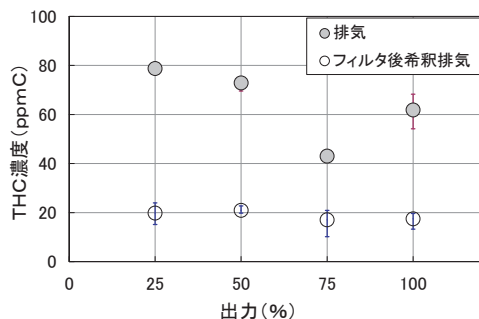


図-3.16 排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度（発電特性）

ここで排気希釈の影響、希釈空気中の炭化水素分、排気希釈システムの装置発生炭化水素分を考慮するため、PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度は (3.1) 式で算出する $[THC]^*$ に換算して比較する。

$$[THC]^* = q([THC]_{DD} - [THC]_0) - (q-1)[THC]_A \quad (3.1)$$

各実験点の排気の希釈比 q は 7 ± 1 の範囲にあり、希釈空気の THC 濃度 $[THC]_A$ は 5.05 ppmC 及び装置発生分 THC 濃度 $[THC]_0$ は 4.85 ppmC (純空気 $THC < 0.1 \text{ ppm}$ を流した時の THC 濃度) であった。

排気と希釈排気の THC 濃度から、炭化水素分のフィルタ通過率 (3.2) を定義する。

$$\text{フィルタ通過率}(\%) = \frac{[THC]^*}{[THC]_E} \times 10^2 \quad (3.2)$$

エンジン出力とフィルタ通過率の関係を図-3.17 に示す。

排気の THC 濃度は、出力 75% で最低となる。PM 捕集フィルタ下流の希釈排気の換算 THC 濃度は、出力の影響をあまり受けず、およそ 20 ppmC であり、排気中の炭化水素分の一部は PM 捕集フィルタを通過していると考えられる。

メタン換算濃度基準で排気サンプル中の炭化水素分のおよそ 20~40% 相当が PM 捕集フィルタを通過し、PM の成分として捕集されていないことになる。成分にもよるが、フィルタ通過分は大気放出後に二次粒子となる可能性があり、大気環境基準との関係で留意が必要である。

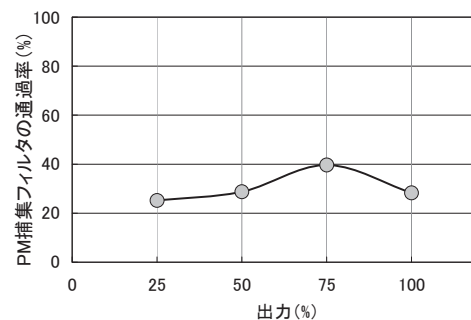


図-3.17 THC のフィルタ通過率

3.3 PM の粒径分布特性

3.3.1 粒径分布

排気希釈システムの捕集フィルタ位置での PM 粒径と個数濃度、質量濃度の関係を図-3.18 に示す。LSA 重油を使用してディーゼル機関を船用特性の出力 75% で運転した時の例を示す。

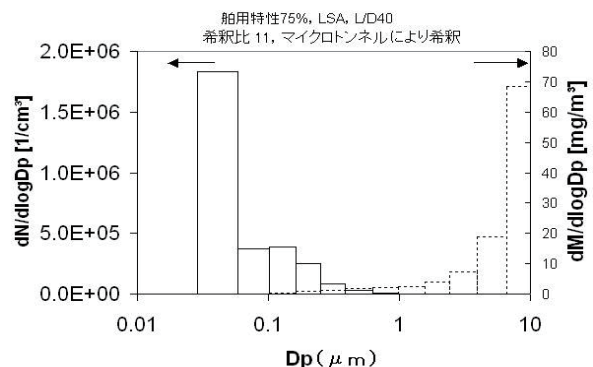


図-3.18 粒径と個数、質量濃度分布の関係 (希釈比 11、希釈排気温度 51°C)

PM 捕集用の排気希釈システムを用いて排気を希釈、冷却し、PM 捕集位置の希釈排気を ELPI に導入して粒径分布を計測した。

PM 粒子は主に中位径 $0.029\sim 0.627\mu\text{m}$ (ステージ1~7) に分布し、個数濃度のピークは中位径 $0.029\mu\text{m}$ にある。中位径が $1\mu\text{m}$ を越える粒子の数は非常に少ない。

個数濃度分布が得られれば、空気力学径を仮定することで、質量濃度分布、さらには PM 排出率を推算できる。この結果得られた PM 重量濃度は約 $200\text{mg}/\text{m}^3$ で、併せて行ったフィルタ重量法での値、約 $20\text{mg}/\text{m}^3$ の約 10 倍の値となった。同一条件でのフィルタ重量法の質量濃度は、およそ $2\mu\text{m}$ より小粒径側の累積値から求めた値に近く、全ステージの累積値とは差異があった。

質量濃度では中位径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の影響が卓越しており、これらの粗大粒子の個数濃度の計測精度が問題になる。そこで、粗大粒子の存在について次の様な検証を行った。

捕集プレートの目視観察では、粗大粒子が計数された中位径 $0.980\sim 6.59\mu\text{m}$ のステージ 8~12 には粒子が捕集されている様子は認められなかったが、それより小さい中位径 $0.249\sim 0.627\mu\text{m}$ のステージ 5~7 にはノズル配置に対応して粒子が捕集されている様子が確認できた。

ELPI で用いられているカスケードインパクトでは、粒子捕集時に一度沈着した粒子が離脱して下流の段に落ち込む可能性があり、上流のステージで粗大粒子が観察されなかったことが考えられる。そこで、入口側の 5 段(大粒径粒子を捕集)の捕集用アルミ箔に予めシリコンオイルを塗布し、沈着した粒子が離脱しないようにして捕集粒子の光学顕微鏡による観察を行った。

図-3.19 にその画像を示す。この例は中位径 $6.59\mu\text{m}$ のステージ 12 の例で、倍率 400 倍で観察した。

斜めの筋はアルミ箔の加工跡で、その中に矢印で示すような粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の粒子が幾つか認められる。単位面積当たりの平均的な捕集数からアルミ箔表面上の捕集数を推算し、ELPI によるこのステージの粒子計数結果と比較すると千倍近い開きがあった。この粒子としての計数値と実際の捕集粒子数の不一致から、図 3.18 の質量濃度で卓越している中位径数 μm 以上の粗大粒子の大部分は、捕集された固体粒子によるものではないと推察される。

凝縮性成分(炭化水素分、サルフェート、水分)のミストが捕集された後、蒸発したことも考えられるが、希釈排気は水分が結露する条件にはないこと、サルフェートであれば再蒸発する条件には無く、捕集ステージに取り付けたアルミ箔に腐食痕が残ること、炭化水素分についても SOF が高沸点炭化水素を主に構成されることから全て揮発

することは考え難く、粗大粒子が凝縮性成分であるとも考え難い。

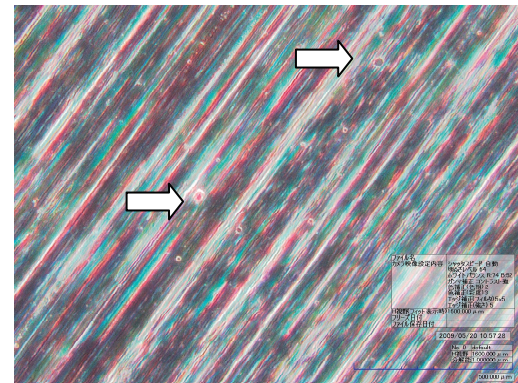


図-3.19 中位径 $6.59\mu\text{m}$ のステージの
粒子付着状況
(視野 $0.84\text{mm}\times 0.58\text{mm}$)

フィルタ重量法による PM 排出率と、ELPI による個数濃度分布から推算した PM 排出率に差異が生じる原因として、電流値から粒子個数を算出する際の実験式による補正で、1) コロナ放電による粒子チャージ効率が一様、2) 粒子の密度は一定等の仮定がなされているが、実際の PM ではこの仮定が満たされないとの指摘もある¹³⁾。

また、ELPI では分級下限 ($0.03\mu\text{m}$) より微小な粒子はコロナチャージ部下流のモビリティ捕集部で静電力を利用して除去され、それ以外の粒子が多段式インパクト部に運ばれて分級される¹⁶⁾。しかし、超微粒子が多い場合、モビリティ捕集部で除去しきれなかった微粒子が拡散沈着により大粒径のステージで沈着し、電荷を放出して大粒径粒子として計数された可能性がある。

以上の理由から、粒径分布と質量濃度との関連付けには注意が必要である。

3.3.2 分級粒子の観察結果

希釈トンネルで希釈した希釈排気中の PM 粒子を、ELPI を用いて分級し、捕集プレートに取り付けたアルミ箔に沈着した状態で回収し、電子顕微鏡を用いて観測した。なお、この観測に当たって PM は高真空状態に置かれるため、揮発性成分は観測できない。図-3.20 に実験機関の船用特性、出力 75%での、希釈排気(希釈比 9.8)中の粒子の捕集状況を示す。

スートの凝集体の中に硫酸塩、金属酸化物粒子が散在している様子が分かる。沈着した状態を見ているので、排気中でどのような形状であったかまでは分からないが、粒子の形状は球形とは大きく相違していることは確認できる。

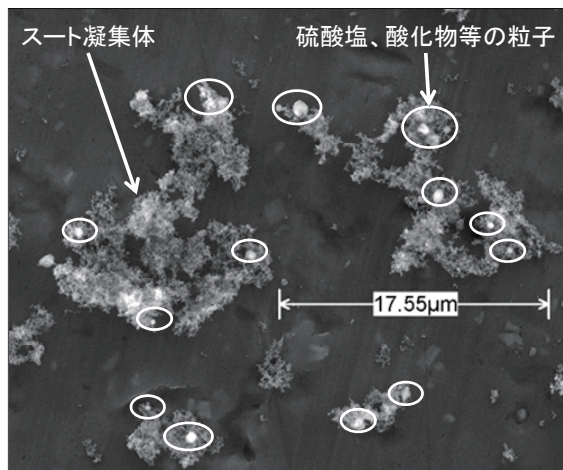


図-3.20 粒子の捕集状況

ステージ 8 (中位径 $0.98\mu\text{m}$) より上流側のステージでは、肉眼では捕集された粒子を確認できないが、ステージ 7 ($0.627\mu\text{m}$) 以下では、インパクタのノズル位置に対応して、PM 粒子が捕集されているのが確認できた。捕集された粒子には、ステージの違いに対応していくつかのパターンがあったので、その代表的な例を図-3.21 に示す。なお、図中の元素は、酸素 O 以外は含有量の多い順に示す。

ステージ 12 (中位径 $6.59\mu\text{m}$) の捕集プレート上には、いわゆるスートと呼ばれる炭素粒子は捕集されておらず、図-3.21 (左列上) に示すような金属分を多く含む比較的大きなサイズの粒子が散見される。これらの粒子は、その成分から均一な組成のものではなく、カルシウム Ca やその他の金属系元素、鉄 Fe、ニッケル Ni、クロム Cr、珪素 Si 等を含む硫酸塩、金属酸化物などの化合物からなる粒子と考えられる。このような化合物粒子はステージ 6 (中位径 $0.386\mu\text{m}$) 辺りまで見られたが、ステージによる粒子の大きさの差はあまりなく、さらに下流のステージではこのような粒子はほとんど見られない。

これに対し、図-3.21 (左列下) に示すように、上流側ステージで捕集されていないスートは、ステージ 9 (中位径 $1.58\mu\text{m}$) から、わずかながら観察され始め、それから下流のステージでは、スートがほとんどを占め、これらは粒径 $0.02\sim 0.06\mu\text{m}$ の炭素粒子が凝集したものである。ステージによって、この炭素粒子の粒径が変わる傾向は見られない。図-3.21 (右列上) に示すように、ステージ 7 (中位径 $0.63\mu\text{m}$) から下流側ステージで特徴的なことは、スートの凝集体中に数百 nm から大きくても $2\mu\text{m}$ 以下の球形結晶粒が多くみられることである。この粒子は分析の結果から硫酸カルシ

ウム CaSO_4 であると考えられる。この他にも、スート内にはサブミクロンオーダーの結晶粒が観察されたが、球形でない粒子は金属成分を含むことが多い。この金属成分は、ステージ 6 (中位径 $0.386\mu\text{m}$) では Fe、Cr や亜鉛 Zn を検出することが多いのに対し、ステージ 3 (中位径 $0.101\mu\text{m}$) では Si、ステージ 1 (中位径 $0.029\mu\text{m}$) では、ジルコニウム Zr とストロンチウム Sr あるいは鉛 Pb など検出された。

以上の結果から、金属元素を含む比較的大きなサイズの粒子は、表-2.9 の燃料、潤滑油の分析結果から考えると、潤滑油由来であることが推察される。また、いずれの種類の粒子も、捕集されたステージがある範囲に限定され、その範囲で粒子の大きさに有意な差がなかったことから、密度の差や凝集状態によって捕集ステージが決まっていると推察される。

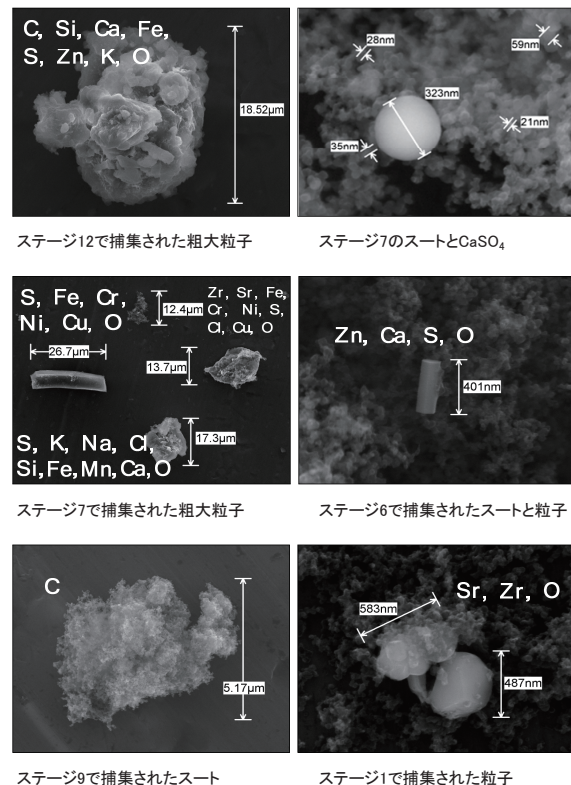


図-3.21 捕集粒子の観察例

3.4 希釈トンネルの幾何条件、捕集フィルタが PM 計測結果に及ぼす影響

3.4.1 希釈トンネル幾何条件の影響

JIS B 8008 では、分流希釈方式の希釈トンネルについて、“乱流の状態で排気及び希釈空気が完全に混合するに足りる十分な長さとする”と規定している。また、希釈されていない排気及び希釈ガ

スが触れる部分について、“粒子状物質の堆積及び変質が最小になるように設計されていなければならない”とも規定しているが、数量的な記述はされていない。そこで、希釈トンネルの幾何条件としてトンネル長さ及び混合オリフィスの有無について、PM 計測結果に及ぼす影響を調べた。

粒子状物質を含むガスを管路に流す際には、不可避免的に沈着現象による損失を伴うため、長すぎる希釈トンネルでは付着損失が増すことにより PM 捕集量が少なくなる可能性がある。この損失が PM 計測結果に影響していないか確認するため、 $L/D=10, 20, 40$ の希釈トンネルを用いて PM 計測を行った。 L/D が PM 及び硫酸イオンの排出率に及ぼす影響を図-3.22 に示す。

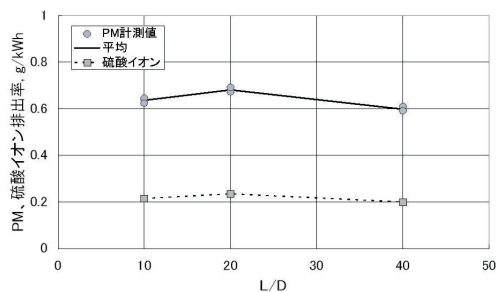


図-3.22 希釈トンネル長さが
PM 排出率の値に及ぼす影響
(船用特性/出力 75%、LSA+DBDS、 $S=1.6\%$)

この結果によれば、PM 排出率は $L/D=20$ で若干高くなっているものの、乱流拡散沈着現象から予想されるような L/D に比例して沈着による減少が増し、PM 排出率が単調に低下するような傾向は見られない。このことから、 L/D が 10～40 の範囲では L/D の影響は二次的と考えられる。

この関連で、予め内壁が清浄な希釈トンネルを用い、PM 捕集後の内壁の状態を観察したところ、希釈トンネル入り口近傍の内壁にリング状の沈着痕が認められた。

分流された排気と希釈空気の混合初期段階で、排気成分濃度が比較的高い気塊が希釈トンネル壁面に接触することによって集中的な沈着が生じたものと推察される。そこから下流部分では混合が進み、排気成分濃度が低下するため、沈着の進行が緩やかなため、希釈トンネル長さに比例して PM 排出率が低下する傾向が測定精度に比べて小さく、観察できなかったと推察される。

混合オリフィスを用いると、希釈空気と排気サンプルの流れに速度差が生じ、混合が促進されると考えられる。希釈空気と排気サンプルの混合が

急速に進行すれば、排気成分濃度が高い気塊が希釈トンネル内壁に接触することが抑制されるため、排気希釈システムの捕集損失が低減される可能性がある。そこで希釈トンネルの $D/L=20$ について、混合オリフィスがない場合と絞り比 0.46 の混合オリフィスを付けた場合の PM 排出率の差異を調べた。希釈空気と排気サンプルは、希釈トンネル軸方向の同軸流れとなっている。またオリフィス板上流断面でサンプリング管が開口している。

実験機関の排気で PM 計測を行い、混合オリフィスの有無が PM 排出率に及ぼす影響を調べたが、混合オリフィスの有無による差は測定値のばらつきの範囲内 ($\pm 2\%$) であり、この結果から、実験した範囲では混合オリフィスが PM 排出率に及ぼす影響は無視できると考えられる。

3.4.2 捕集フィルタの影響

自動車排気の PM 計測では、エンジン、燃料の改善の進展に伴って PM 排出量が少なくなったことから、フィルタへの大気中の炭化水素の吸着が PM 捕集量の計測に影響することが問題になり、吸着の少ないフッ素樹脂膜フィルタが使用される。そこで本研究で使用しているフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルタとフッ素樹脂膜フィルタの捕集性能に差があるのかを確認した。その結果を図-3.23 に示す。

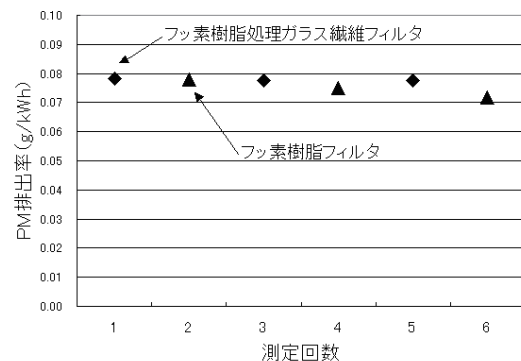


図-3.23 フィルタによる PM 排出率の差異

ここでは実験機関の運転条件を一定とし（燃料：LSA 重油、船用特性/出力 75%）、交互にフィルタを変えて 6 回 PM 捕集を行い、PM 排出率を求めた。

この図から分かるように、フッ素樹脂膜フィルタの値の方が若干低い傾向があるが、測定回数（時間の経過）に伴って PM 排出率が低下する傾向もあり、これを考慮すれば 2 種類のフィルタによる PM 排出率の差は 10% を超えていない。

従って、船用ディーゼル機関排気の PM 計測では、2 種のフィルタによる計測差は 10%以内と推察される。

4. まとめ

4 ストローク中速ディーゼル機関の排気を対象に PM 計測を行い、分流方式の排気希釈システムの捕集性能の指標を得ると共に次の様な排出特性を把握した。

- 1) サルフェート又は Ca 量に基づく分流希釈法の捕集性能の指標となりうる値を得た。本研究で使った排気希釈システムの捕集率は、サルフェートでは、およそ 50%、Ca では 60%となった。
- 2) 燃料中の硫黄含有率の適用範囲の拡張の点で、有効性の検証の一つの方法を示すことができた。
硫黄含有率 0.8%を挟んでサルフェート捕集率が変化していないことから硫黄分の適用範囲の拡張の可能性が示された。
- 3) PM 排出率[g/kWh]は燃料の硫黄含有率にほぼ比例して増加し、それは水和した硫酸分の増加に起因する。
- 4) SOF は燃料の高沸点分と潤滑油に由来し、低負荷域では前者が、高負荷域で後者の比率が高くなる傾向がある。発電特性/出力 25%では潤滑油由来成分の比率が特に高くなる。
- 5) LSA 重油の場合、ELPI による粒径分布計測とフィルタ重量法による PM 計測の結果の比較によれば、PM 粒子は主に中位径で約 $2\mu\text{m}$ から 小粒径側に分布する。

謝 辞

本研究は、国土交通省受託「船舶排ガス中における粒子状物質の実態解明と計測手法の確立に関する研究」(環境省地球環境保全等試験研究費)として実施されたことを記し、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 秋本、船用ディーゼルエンジンの排気規制動向、日本マリンエンジニアリング学会誌第 42 巻第 1 号 (2007)、pp35-40
- 2) K. Maeda et al., Measurement of PM emission from marine diesel engines, CIMAC Congress Paper No. 107 (2004)
- 3) Adrelheid Kasper, Particle Emission from Sulzer 2-stroke Marine Diesel Engines –Measurement, Analysis and Reduction、日本マリンエンジニアリング学会誌第 40 巻第 3 号 (2005)、pp100-102
- 4) 塚本、船用ディーゼル機関における PM の排出特性、日本マリンエンジニアリング学会誌第 41 巻第 3 号 (2006)、pp71-77
- 5) 三原他、船用 4 サイクル中速ディーゼル機関における高硫黄含有率燃料の燃焼及び排出ガス特性、日本マリンエンジニアリング学会誌第 41 巻第 6 号 (2006)、pp114-119
- 6) 前田、船舶における PM の計測と生成機構、日本マリンエンジニアリング学会誌第 42 巻第 1 号 (2007)、pp23-30
- 7) 塚本、船舶からの PM 排出実態について、日本マリンエンジニアリング学会誌第 42 巻第 1 号 (2007)、pp31-34
- 8) 塚本他 1 名、マイクロトンネルを用いた PM 測定法に関する研究 (第 1 報)、交通安全公害研究所研究発表会講演集、(1999)、pp107-110
- 9) 安倍他 3 名、ミニ希釈トンネルの計測精度検証法に関する研究、交通安全公害研究所報告、第 21 号、(1995)、pp19-49
- 10) 平成 19 年度環境保全成果集、課題番号 49 船舶排ガス中における粒子状物質の実態解明と計測手法の確立に関する研究(2007)
- 11) 平成 20 年度環境保全成果集、課題番号 43 船舶排ガス中における粒子状物質の実態解明と計測手法の確立に関する研究(2008)
- 12) 小谷田他 4 名、凝縮法による排ガス中の低 SO₃ 濃度測定法の検討、電力中央研究所研究報告、報告書番号 282041(1983)
- 13) 大聖他、自動車排出ナノ粒子および DEP の測定と生態影響評価、(株) エヌ・ティー・エス (2005)、pp35-36、pp97-108
- 14) J. C. Wall and S. K. Hoekman, Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions, SAE Paper 841364 (1984)
- 15) 中島、自動車からの PM 排出の実態、エンジンテクノロジー Vol.2 No.5、(2000)、pp13-18
- 16) 船戸、自動車排出微粒子の粒径分布計測法と設備、自動車技術 Vol.59, No.7、(2005)、pp59-64