熱重量分析法によるPM成分(SOF)の由来の検討*

石 村 恵以子** 井 亀 優** 大 橋 厚 人**
西 尾 澄 人** 高 木 正 英**

Investigation of Origin of PM Component (SOF) by Thermogravimetry

By Eiko ISHIMURA, Masaru IKAME, Atsuto OHASHI, Sumito NISHIO, Masahide TAKAGI

Thermogravimetric analyses of fuel oil, lubricant and soluble organic fraction (SOF) extracted from particulate matters (PM) of a medium speed 4-stroke marine diesel engine were carried out. The engine was operated with low sulfur heavy fuel oil of about 0.06% by mass sulfur which conforms to JIS K 2205 A-category (LSA).

Derivatives of mass fraction with respect to temperatures (DTG curve) of the LSA evaporated to about 10% of its mass at 180 degrees C and that of the SOF sample have peaks at almost the same temperature (about 210 degrees C). With the pre-evaporation process at 180 degrees C, the DTG curve of LSA and lubricant mixture of which the mass ratio of the former to the latter is 2:3 also fits well for that of the SOF sample.

Results of the analyses show that the SOF sample originates from the constituent parts of fuel oil of higher boiling point and the lubricant.

1. はじめに

陸上排出源の粒子状物質 (PM) 排出低減対策の進展に伴い、環境中の PM 濃度に対する船舶排ガスの寄与度が高まってきている。国際海事機関 (IMO) の場でこの問題が検討され、国際的な規制の第一段階は 2010 年発効の予定の燃料油中の硫黄分削減で PM の排出量削減を担保するというものである。これは、船舶が一般に高硫黄分の低質油を使用しており、PM の過半をサルフェートとその結合水が占めることによる¹⁾。他に PM の主要な構成成分としては有機溶媒可溶分 (SOF) もあり、その排出実態の解明や低減対策手法の開発も求められている。

SOF 由来は燃料の未燃分とシリンダ壁面から蒸発する潤滑油と考えられ²⁾、使用燃料、運転条件によってその排出量が影響されるといわれている³⁾。SOF の由来の検討についてはガスクロマトグラフ (GC) を用いた分析結果の報告^{3), 4)}もあり、由来の定性的な特定は行なわれている。さらに自動車排ガスの分野では、炭素原子数 12 以下の比較的炭素原子数の少ない炭化水素成分の分離定量も行われている⁵⁾。しかし、GC を用いた炭素原子数が 12 を超える炭化水素の分離定量

は今後の課題とされており、これを多く含む船用ディーゼル機関の SOF については定量までは至っていないのが現状である。今後、SOF の由来を定量化する手法が使用燃料や運転条件の影響や低減対策の効果を検証する上で必要と考えられる。

そこで、SOF の由来成分と考えられる燃料油と潤滑油の沸点範囲が異なることに着目し、その重量割合を化学分析に広く用いられている熱重量分析により簡易に定量化できるのではないかと考えた。今回、実験用ディーゼル機関の排ガスの PM から SOF を抽出して熱重量分析を行ない、燃料油と潤滑油に由来する成分のおおよその構成比率が推定できたので報告する。

2. 実験装置及び分析装置ならびに分析方法

2. 1 実験装置及び分析装置 今回、当所の実験用ディーゼル機関 (松井鉄工所製 MU323DGSC) の排ガス中の PM を捕集し、それから抽出した SOF の由来を熱重量分析によって検討した。本機関は船舶用に設計された 3 気筒 4 ストローク中速機関で、その主要目を表 1 に示す。本研究では、燃料油として重油 1 種 1 号 (JIS K 2205)、いわゆる低硫黄 A 重油 (LSA 重油) を使用した。また、潤滑油には船舶用シリンダー・シ

*原稿受付 平成 21 年 12 月 11 日。

**正会員 海上技術安全研究所 (三鷹市新川 6-38-1)。

ステム兼用油（新日本石油製 マリン T103）を使用している。熱重量分析装置の主要目及び構造を表2、図1に示す。熱重量分析法（Thermogravimetry, TG）とは物質を加熱又は冷却したとき、あるいは一定の温度に保持した時の物質の重量変化を温度又は時間の関数として求める手法である⁶⁾。本装置は、試料を載せた試料容器を自動的に天秤部にセットし、電気炉部でそれを囲う。その後、電気炉部に雰囲気ガスを一定速度で送り、予め設定した温度変化パターンで試料を加熱しながら試料の重量変化を記録することができる。分析結果は温度に対する重量変化の関係（TG 曲線）や温度に対する重量変化率の関係（DTG 曲線）で表される。

なお、本装置でいう温度は試料容器直近の雰囲気ガス温度を熱電対で計測したものである。

表1 供試機関の主要目

メーカー及び型式	マツイ MU323DGSC
シリンダ数	3
内径 (mm) × 行程 (mm)	230 × 380
定格出力 (kW (PS))	257 (350)
最大回転速度 (rpm)	420

表2 熱重量分析装置の主要目

型式	TA Instruments Q50
最大サンプル量	1 g
感度	0.1 μg
温度範囲	室温～1000℃

図1 熱重量分析装置の概要

2. 2 分析方法 始めに分析試料の採取、調整方法について述べる。まず、分析試料を得るため、JIS B 8008 規格（フィルタ重量法）に準拠し、分流希釈方式の排ガス希釈装置を用いてPMをフィルタに捕集した。その後、ソックスレー抽出法（溶媒：ジクロロメタン）により捕集したPMからSOFを抽出した。抽出時間は

8時間で、ジクロロメタンの沸点は40℃である。最後に、抽出したSOFを再度ジクロロメタンで溶かし、その一定量を試料容器に採取し、50℃の雰囲気中でジクロロメタンを蒸発させ、試料容器に残ったものを分析試料とした。

次に熱重量分析について述べる。熱重量分析では、分析対象毎に適切な分析条件（試料量、温度変化パターン、雰囲気条件等）を選択する必要がある。試料量については、熱重量分析装置の感度、SOFの採取量を考慮し、1.5±0.1mgとした。LSA重油と潤滑油の分離が可能な昇温速度を確認するため、重量比を1：1に調整した試料を昇温速度5, 10, 20℃/分で分析した。本分析では、蒸発による試料量の変化を調べるため、試料雰囲気は窒素ガスとした。その結果を図2に示す。この結果ではDTG曲線のピークが2つ現れており、低温側のピークは130～140℃、高温側のピークは250～260℃と離れているため成分の分離は行なえる事が確認出来た。また、燃料と潤滑油の混合物であれば昇温速度5～20℃/分では大きな変化がみられないこともわかった。

以上より今回の分析では、表3に示す条件で熱重量分析を行い、DTG曲線のピーク温度、ピーク高さからその由来の分離および定量を行うこととした。

図2 昇温速度を変更したLSA重油と潤滑油の熱重量分析結果

表3 分析条件

試料容器	白金製開放型
温度制御	非等温法／昇温速度 10℃/分 温度範囲：室温～950℃
試料量	1.5±0.1mg
雰囲気	窒素, 供給速度 60ml/分

3. 分析結果及び考察

3. 1 燃料油と潤滑油の混合物の分析結果

SOF の由来を定量的に検討するため、その起源であると考えられる LSA 重油と潤滑油の重量比を変えた試料を表3の分析条件で熱重量分析を行なった。その結果を図3に示す。分析結果を見ると、LSA 重油と潤滑油の重量比率により DTG 曲線のピークが変化することが分かる。本測定では、LSA 重油由来と考えられるピークは120～150℃、潤滑油由来と考えられるピークは250～290℃にあった。この混合試料の分析結果とSOEの分析結果を比較する事により、SOEの由来成分の分離・定量を行うこととした。なお、LSA 重油又は潤滑油の比率が20%を下回るとピークの識別が難しくなる。

図3 LSA 重油と潤滑油の熱重量分析結果

3. 2 SOE の分析結果 表1に示した船用ディーゼル機関から得られたSOEの熱重量分析結果(TG曲線とDTG曲線)を図4に示す。なお、今回はSOEの由来の定量評価の可能性の確認が目的であり、試料量を確保するため異なる運転条件で得たSOEの混合物を分析対象とした。

TG曲線を見ると、100℃から300℃の間で重量が減少している。また、DTG曲線を見ると、重量減少率のピークはおよそ210℃にあり、およそ265℃にはピークにはなっていないものの、肩状の変化が見られる。

この結果とLSA 重油と潤滑油の混合試料の結果(図3)を比較すると、SOEのDTG曲線のピーク温度は210℃であり、LSA 重油、潤滑油の双方のピークの温度範囲からはずれている。一方、265℃付近に見られる肩状の変化は潤滑油に由来するものと推察される。

燃料油は燃焼室で霧化された後、燃焼による高温に曝され、低沸点成分から蒸発、燃焼すると考えられること、また、PMのフィルタ捕集、SOEの溶媒抽出の

際、低沸点成分の一部は失われる可能性があることから、SOEとして残る成分は燃料油の高沸点成分が主であると推察される。そこで、JISK2254で規定されている蒸留性状90%の留出温度が燃料油の組成、着火性等の目安にされていることを参考に、LSA 重油を一定温度の窒素雰囲気中で保持する加熱処理により、その重量の90%を蒸発させた試料を準備した。これから分析試料を取り、熱重量分析を行った。加熱処理時間は加熱温度と加熱前の試料量によって異なり、1～18分となった。加熱温度160、180、200℃で加熱処理した試料量0.3～1.5mgを昇温速度10℃/分で熱重量分析を行い、ピーク温度を調べた。その結果を図5に示す。図5から、熱重量分析に先だって加熱処理を行ったLSA 重油のDTG曲線のピーク温度は、加熱処理を行わないLSA 重油のそれとは異なり、170～220℃の範囲にあった。SOEのピーク温度がこの温度範囲にあることから、SOEのピークもLSA 重油から低沸点成分が失われたものに由来するものと推察される。

次に、SOEのおおよその由来の割合を調べる為、LSA 重油と潤滑油の重量比を変えた試料を作り、180℃で加

図4 SOEの熱重量分析結果

図5 加熱温度と試料重量によるピーク温度の変化

熱して LSA 重油重量の 90%を蒸発させた後、熱重量分析を行なった。なお、今回は加熱温度を 180℃としたが、これは図 5 の結果から加熱温度を変更しても結果に大きな変化は見られなかったためである。また、燃料と潤滑油を混合した後に加熱を行ったため、潤滑油の減量についても考慮する必要があるが、潤滑油単体(試料重量 1mg, 2mg)を 180℃で 20 分間加熱を行なったところ、減量は 10%程度と LSA 重油に比べると十分小さいことが分かった。そのため、180℃で加熱を行なっても潤滑油は全量残るとし、加熱後の試料重量から LSA 重油由来成分と潤滑油由来成分の重量比を推定した。その結果を図 6 に示す。

加熱処理を行なった場合、どの比率の混合物も低温側のピークと高温側の肩状の変化がある温度は SOF とほぼ一致した。今回の結果では、加熱後の試料の LSA 重油由来成分と潤滑油由来成分の重量比が 2:3 のものがピークの温度、重量減少率がほぼ一致したことから、今回分析対象とした SOF の由来もその割合と推察される。

図 6 SOF と加熱した LSA 重油と潤滑油の混合物の熱重量分析結果

4. まとめ

船用ディーゼル機関の PM 中の SOF について、熱重量分析法により由来および割合の定量評価を行った。その結果、今回の分析対象の SOF は、LSA 重油の高沸点成分と潤滑油の重量比が 2:3 との推定が行なえた。

燃料油、潤滑油、SOF は沸点の異なる物質の混合物であり、分析試料調整の際、燃焼場での雰囲気条件を正確に再現するのは困難であり、その点を踏まえると SOF の燃料油、潤滑油成分の定量評価には限界もあると考えられる。

今後、本手法により運転特性・負荷率が SOF の由来成分の構成に及ぼす影響を調べる予定である。

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、関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) 井亀他 4 名, 船用ディーゼル機関の PM 排出特性に及ぼす燃料中の硫黄分の影響, マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, 第 78 回, (2008-9), 79-80
- 2) 針谷他 2 名, エンジン燃焼室壁面における潤滑油蒸発量の予測, 宇都宮大学教育学部紀要第 2 部, 58 号, (2008-4), 31~40
- 3) 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), 71-77
- 4) 岡山, 微小粒子の数濃度計測に関する現状と課題, エンジンテクノロジー, 第 7 巻第 1 号 (2005), 18-23
- 5) 山本他 3 名, 自動車排ガス中の個別炭化水素解析システムの開発 (その 1) 個別炭化水素の分析法, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 第 32 巻第 4 号 (1997), 71-79
- 6) 日本熱測定学会, 熱量測定・熱分析ハンドブック, (1998), 丸善