船用ディーゼル機関排気のSOFとTHC濃度の関係*

徐 芝 徳** 石 村 恵以子** 大 橋 厚 人**
井 亀 優** 西 尾 澄 人**

Relationship between SOF and THC of Exhaust Gas of Marine Diesel Engine

By Zhide XU, Eiko ISHIMURA, Atsuto OHASHI, Masaru IKAME, Sumito NISHIO

In this research, particulate emissions from a marine diesel engine were measured using a dilution system according to JIS B 8008 and the soluble organic fraction (SOF) in the particulate matter (PM) was extracted by a Soxhlet extractor. Then, the SOF was analyzed by a thermo-gravimetric analyzer to determine its origin. Total hydrocarbon (THC) concentrations in the upstream and downstream of the dilution system were also measured using a hydrocarbon analyzer to evaluate how much THC passes through the PM collection filter of the dilution system. The relationship between SOF and THC were investigated.

The results show that: 1) SOF consists of higher boiling point constituents of the fuel oil and lubricant; and the ratios of the former to the latter is influenced by engine operating conditions, 2) several tens of percent of THC in the exhaust gas pass through the PM collection filter, 3) there was no close correlation between SOF and THC in the engine operating conditions studied.

1. はじめに

ディーゼル機関排気中の粒子状物質(以下PMと略す)は有害であるとされ、自動車ではすでに規制され、船舶に対しては、燃料中の硫黄分削減でPM排出量の削減を担保するIMOの規制が、2010年に強化された。船用ディーゼル機関から排出されるPMに関しては、硫黄分の増加と共にその排出量も増加するという相関関係が報告されている^{1), 2), 3)}。そのため、燃料中の硫黄分削減に伴い、PMの主要成分の一つである有機溶媒可溶成分(以下SOFと略す)の割合が相対的に増加すると考えられる。従って、PM中のSOFを定量的に把握することとその由来や低減方法を検討することが重要である。

SOFの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⁴⁾、その由来成分の沸点範囲が異なることに着目し、石村ら⁵⁾は、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、いろいろな運転条件のSOFの混合物を対象に熱重量分析を行い、SOFの由来成分を簡易に定量化した。

本研究では運転条件がSOF量に及ぼす影響を調べるとともにその由来を調べるため熱重量分析を行なった。また、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こと及びSOF分の簡易計測手法としての可能性を検討するため、排気とPM捕集フィルタ下流の希釈排気の全炭化水素(以下THCと略す)濃度計測を行い、相互の関係及びSOF捕集量との関係を検討し、その結果を報告する。

2. 実験装置及び実験方法

本研究では船用中速 4 ストロークディーゼル機関(松井鉄工所製, MU323DGSC 型, 主要目を表 1 に示す)の排気を対象とし, PM 計測用排気希釈装置(エフテクノ製, MIT-2000CT 型), SOF 抽出装置(BUCHI 製, B-811 型), 熱重量分析装置(TA Instruments 製, Q50 型, 主要目を表 2 に示す)と THC 濃度計測装置(日本サーモ製, 51C-LT/HT 型, 主要目を表 3 に示す)を用いて計測を行った。

表 1 機関主要目

型名	MU323DGSC
型式	過給機・冷却器付 4 ストローク直噴式ディーゼル機関
シリンダ数	3
シリンダ径	230mm
ストローク	380mm
最大負荷率	257.4kW
回転数	420rpm
平均有効圧	1.55MPa

表 2 熱重量分析装置の諸元

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

* 原稿受付 平成 22 年 10 月 25 日.

** 正会員 (独)海上技術安全研究所(三鷹市新川6-38-1).

実験方法としては、船用特性と発電特性に従って、負荷率を 25%, 50%, 75%, 100%に変更し、PM を計測 (JIS B 8008 に準拠)するとともに排気、希釈排気の THC 濃度計測を実施した。その計測の概要を図 1 に示す。

フィルタに捕集された PM からジクロロメタンを用いた溶媒抽出(ソックスレー抽出法、抽出時間:16 時間)により抽出し、SOF として定量した。さらに熱重量分析によって SOF の発生由来(燃料か潤滑油)の検討を行った。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(試料重量、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。本研究での分析条件は表 4 に示す。

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、希釈システムによる炭化水素分捕集性能、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。排気中の THC 濃度はサンプルガスの加熱導管温度は 190℃に設定し、計測を行った。PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度はテフロン製バッグに捕集した後、計測を行った。

なお、実験に際し、機関を各運転条件に設定後、30 分以上運転し、機関の状態を静定させてから計測を行った。実験に使用した燃料油は低硫黄A重油であり、その分析結果と潤滑油の分析結果を合わせて、表 5 に示す。

3. 実験結果及び考察

3. 1 PM 及びSOFの排出特性

図 2 に PM, SOF の排出特性に及ぼす運転条件の影響を示す。

船用特性で運転した場合で、負荷率がPM 及びSOF 排出率に及ぼす影響を見ると、PM 排出率、SOF 排出率ともに負荷率 50%で最小になっている。発電特性で運転した場合、負荷率 50%以上の PM と SOF 排出率は船用特性の結果とほぼ同程度である。しかし、発電特性で負荷率 25%の PM と SOF 排出率が船用特性の結果に比べて大幅に増加している。その PM 排出率の増加はほぼ SOF 排出率の増加で説明できる。発電特性負荷率 25%の SOF 排出率が増加する原因としては、低負荷時の燃焼悪化、発電特性の高回転速度に伴う、“オイル上がり”の増加などが考えられる。

このように、高、低負荷域での PM 排出率の増加の一因は SOF の増加にあり、特に発電特性では顕著であった。

表 3 THC 計測装置の諸元

型式	日本サーモ製, 51C-LT/HT 型
検出方式	水素炎イオン化法 (FID)
感度	0.05ppmC
試料採取量	1L/min
校正ガス	ゼロガス: 純空気 (THC<0.1ppmC) スパンガス: C ₃ H ₈ エアバランス

図 1 SOF と THC 計測の概要図

表 4 分析条件

試料セル	白金製開放セル
温度制御	非等温法／昇温速度 10℃／分 温度範囲: 室温~950℃
試料重量	1.3±0.1mg
雰囲気	窒素, 供給速度 60ml／分

表 5 使用燃料と潤滑油の分析結果

油種	A 重油	潤滑油
密度@15℃ (g/cm³)	0.8697	0.8967
動粘度@50℃(mm²/s)	2.50	63.3
引火点 (°C)	88	222
流動点 (°C)	-25.0	-15.0
残留炭素分 (% m/m)	0.01	1.41
水分 (% V/V)	0.01 以下	0.17
灰分 (% m/m)	0.001 以下	1.02
水素分 (% m/m)	12.37	13.44
炭素分 (% m/m)	87.18	84.76
窒素分 (% m/m)	0.10	0.30
酸素分 (% m/m)	0.3	0.7
硫黄分 (% m/m)	0.11	0.75
総発熱量 (J/g)	44790	44900

3. 2 SOFの由来

SOF は燃料と潤滑油に由来すると考えられ、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^{2), 4)}。

そこで、その由来成分の沸点範囲が異なることに着目し、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た。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と潤滑油の熱重量分析を行うことが必要であるが、燃料は燃焼室の高温雰囲気中に曝され、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。そのため、石村ら⁵⁾の分析方法に従って、A 重油の前処理は 180℃で予加熱を行い、低沸点成分を蒸発させ、初期質量の 10%±5%まで減量することとした。ただし、サンプル量が異なるため、本研究の SOF 量に合わせて 1.3±0.1mg として、加熱処理した燃料油と潤滑油及びそれらの混合物の熱重量分析を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 から、熱重量分析に先だって加熱処理を行った A 重油の蒸発ピーク温度は 165℃～190℃にあり、潤滑油の蒸発ピーク温度は 250℃～280℃にある。また、潤滑油と加熱処理した A 重油の割合が 1 対 1 の場合、約 175℃で主ピークを生じており、約 230℃には副ピークが認められた。SOF の分析結果の高温側のピークとほぼ合うことを確認した。

図 4、図 5 に各運転条件における SOF の熱重量分析の結果を示す。

船用特性に従って運転する場合、負荷率 25%と 50%の結果はほぼ一致しており、高温側(約 230℃)のピークと低温側(180℃～200℃)の肩状の変化が見られる。負荷率 75%と 100%の結果はほぼ一致しており、高温側(約 230℃)のピークとその低温側に張出し部分が見られる。

発電特性に従って運転する場合、高負荷側は船用特性の結果と殆ど差がなかった。負荷率 50%には約 190℃で主ピークを生じており、約 230℃には副ピーク(肩状の変化)が認められ、差があった。負荷率 25%には高温側のみにピークがみられ、船用特性とは異なる傾向を示した。

以上の結果から運転特性および負荷率によって SOF の由来が影響されることが判った。また、船用特性負荷率 25%、50%と発電特性負荷率 50%の場合、燃料由来の SOF が多く、高負荷域と発電特性負荷率 25%では、潤滑油由来成分が SOF の大部分を占めると推察される。

低負荷域では、圧縮時の圧力、温度が低くなるため着火、燃焼が悪化すること、高負荷域(高回転速度)では“オイル上がり”の増加、燃焼温度が高くなるためシリンダ潤滑油の蒸発量が増すためと推察されるが、潤滑油由来の SOF の発生現象の詳細について、今後の解明が必要である。

図2 運転条件が PM, SOF の排出特性に及ぼす影響

図3 加熱処理したA重油と潤滑油の熱重量分析結果

図4 SOF の熱重量分析結果(船用特性)

図5 SOF の熱重量分析結果(発電特性)

3. 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こと及び PM 成分(SOF)の簡易計測手法としての可能性を検討するため、排気と PM 捕集フィルタ下流の希釈排気の THC 濃度計測を行い、相互の関係及び SOF 捕集量との関係を検討した。

図 6 に排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度計測結果を示す。排気の THC 濃度は、負荷率 75% で最低となる。PM 捕集フィルタ下流の希釈排気の THC 濃度は、負荷率の影響をあまり受けず、約 12ppmC であり、これに希釈比をかけ、排気ベースに換算すると生排気の THC 濃度よりも高い値となった。なお、本研究の希釈排気の希釈比は 7±1 である。この原因として、希釈空気 of THC 濃度と希釈システム装置発生 THC 濃度が無視できないことを確認した。

以下の議論では、これらを補正するために、希釈空気 of THC 濃度 $[THC]_A$ は、テフロン製バッグに捕集した後、計測を行った。装置発生 THC 濃度 $[THC]^*$ は、純空気 (THC 濃度 $<0.1\text{ppmC}$)を希釈装置に流し、質量流量コントローラ(MFC)下流でサンプルカスをテフロン製バッグ捕集後計測し、この濃度から求めた。希釈空気 of THC 濃度と希釈システム装置発生 THC 濃度は、本実験範囲内ではそれぞれ 5.05ppmC と 4.85ppmC である。なお、排気を希釈装置に流す時、装置発生 THC 濃度が変わる可能性があるが、その詳細は今後検討する必要がある。

まず、THC 濃度の計測結果と SOF 捕集量との関係を調べるため次の様な検討を行った。図 7 にその考え方を示す。

希釈排気のフィルタ前の THC 濃度 $[THC]_1$ は

$$[THC]_1 = \frac{1}{DR} [THC]_{EX} + \left(1 - \frac{1}{DR}\right) [THC]_A + [THC]^* \quad (1)$$

希釈排気のフィルタ後の THC 濃度 $[THC]_2$ は

$$[THC]_2 = [THC]_{D-EX} - [THC]^* \quad (2)$$

フィルタ前後の $[THC]$ の差分 $\Delta[THC]$ が SOF として捕集されたものと仮定すると

$$\begin{aligned} \Delta[THC] = & \frac{1}{DR} [THC]_{EX} \\ & - \left\{ [THC]_{D-EX} - \left(1 - \frac{1}{DR}\right) [THC]_A \right. \\ & \left. - [THC]^* \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

図 6 排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度

図 7 SOF 濃度と THC 濃度の関係を検討する方法

式 (3) の第 1 項は PM 捕集フィルタ前の希釈排気中の排気分による THC 濃度に相当、第 2 項は希釈空気 of THC 濃度と希釈システム装置発生 THC 濃度を差し引いた PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 濃度に相当する。

以下、式 (3) によって算出した $\Delta[THC]$ から希釈比をかけて、排気ベースに換算し、さらに、質量濃度に換算した結果は排気希釈システム内での排気サンプルの THC 質量濃度減少として記す。

次に、THC の PM 捕集フィルタの通過率 η は、次の式で定義した。

$$\eta = \frac{DR \left\{ [THC]_{D-EX} - \left(1 - \frac{1}{DR}\right) [THC]_A - [THC]^* \right\}}{[THC]_{EX}} \times 100\% \quad (4)$$

以下に記号をまとめる。

DR: 希釈比 = 希釈排気流量 / 排気採取流量

$[THC]_{EX}$: 排気の THC 濃度

$[THC]_{D-EX}$: バッグ捕集された希釈排気の THC 濃度

$[THC]_A$: 希釈空気の THC 濃度

$[THC]_1$: 希釈排気のフィルタ前での THC 濃度

$[THC]_2$: 希釈排気のフィルタ後での THC 濃度

$[THC]^*$: 装置発生 THC 濃度 $= [THC]^*1 + [THC]^*2$

$[THC]^*1$: 装置発生 THC 濃度 (フィルタ上流分)

$[THC]^*2$: 装置発生 THC 濃度 (フィルタ下流分)

$\Delta[THC]$: フィルタ前後の THC 濃度減少

$= [THC]_1 - [THC]_2$

η : THC の PM 捕集フィルタの通過率

図 8 に発電特性に従って運転する時、排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 質量濃度の関係を一例として示す。ここで、質量濃度への換算に際して、未燃炭化水素分の水素/炭素原子数比を仮定し、質量濃度に換算した。質量濃度への換算に当たって、3.2 節で示したように、SOF が燃料油の高沸点分と潤滑油に由来していることから、排気中の炭化水素分の水素/炭素原子数比 H/C を燃料油と潤滑油の H/C の平均値 1.79 と仮定した。燃料、潤滑油の H/C は、それぞれ 1.69 と 1.89 である。この仮定による質量濃度推算誤差は $\pm 1\%$ 程度と見込まれる。また、こちらの希釈排気の THC 質量濃度は希釈比をかけ、排気ベースに換算した結果である。

排気と希釈排気の THC 質量濃度から、炭化水素分の PM 捕集フィルタ通過率を算出した結果を図 9 に示す。

図 9 の結果によれば、質量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。

排気希釈システム内での排気サンプルの THC 質量濃度減少と SOF の質量濃度を併せて図 10、図 11 に示す。

排気希釈システム内の THC 質量濃度減少は、排気希釈システム内で損失が無ければ、水素/炭素原子数比の推算誤差、計測誤差の範囲で、SOF 質量濃度と一致すべき量である。

図 10、図 11 によれば、排気中の SOF 質量濃度は、船用特性の場合、負荷率の増加に伴って若干増加する傾向を示すのに対し、発電特性の場合、負荷率 25% で大幅に増加している。排気希釈システム内の THC 質量濃度減少は、船用特性と発電特性ともに負荷率の影響を大きく受け、負荷率 75% で最小となっている。

高負荷率側と発電特性負荷率 25% で近い値になっているものの、両者の間に良い相関は見出せない。特に、

図 8 排気と PM 捕集フィルタ後の希釈排気の THC 質量濃度

図 9 THC の PM フィルタの通過率 (発電特性)

図 10 THC 質量濃度減少と SOF 質量濃度の関係 (船用特性)

図 11 THC 質量濃度減少と SOF 質量濃度の関係 (発電特性)

船用特性負荷率 25%, 50%および発電特性負荷率 50%で両者の差は大きい. 自動車分野で, SOF と THC の関係についての研究は, 長田ら⁶⁾の報告がある. 本研究の結果と異なり, THC のおよそ 3/4 が SOF 分(潤滑油由来が 70%~80%)の値となったと報告している. 本研究の SOF 質量濃度が低い理由として, 排気希釈システム内での壁面沈着損失, 溶媒抽出時の損失の可能性も考えられる. また, 3.2 節で示したように, 運転特性・負荷率によって, SOF の燃料と潤滑油由来成分の割合が異なっており, PM 捕集から SOF 抽出まで, 燃料由来成分(特に低沸点分)は, 潤滑油由来成分よりロスし易いため, 損失が多い可能性にもあるが, 現段階は図 10, 図 11 に見られる負荷率の影響を十分説明できず, 今後, 希釈システムの装置発生 THC 濃度の補正を含めて解明が求められる.

4. まとめ

船用ディーゼル機関排気から捕集された PM 中の SOF 濃度および THC 濃度計測を行った結果, 以下のことが明らかになった.

1) SOF濃度は, 船用特性の場合, 負荷率の増加に伴って若干増加する傾向を示すのに対し, 発電特性の場合, 負荷率25%で大幅に増加した.

THC 濃度は, 負荷率の影響を大きく受け, 負荷率 75%で最小となった.

2) 運転特性および負荷率によってSOFの由来が影響されることが判った. 船用特性負荷率25%, 50%と発電特性負荷率50%の場合, 燃料由来のSOFが多く, 高負荷域と発電特性負荷率25%では, 潤滑油由来成分がSOF の大部分を占める.

3) 排気と希釈排気のTHC濃度計測結果の比較から, 排気中の炭化水素分の数十% (炭素質ベースで) 相当がSOFとして捕集されていないことを確認した. 二次粒子生成の観点から留意が必要である.

4) 排気のTHC濃度計測値から適切なH/C比を仮定してSOF相当物質の質量濃度を推算してSOFと比較したが, 負荷率によって傾向が異なるなど, よい相関は得られず, 今後の課題として残された.

謝辞

本研究には, 一部に国土交通省受託「船舶排気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)で得られた結果を含んでおります. ここに謝意を表します.

参考文献

- 1) 井亀他, 第 78 回マリンエンジニアリング講演集(2008) 79-80.
- 2) 塚本, 日本マリンエンジニアリング学会誌 Vol.41, NO.3(2006), 71-77.
- 3) 三原他, 日本マリンエンジニアリング学会誌 Vol.41, NO.6(2006), 114-119.
- 4) 針谷他, 宇都宮大学教育学部紀要第2部, NO.58, (2008), 31-40.
- 5) 石村他, 日本マリンエンジニアリング学会誌 Vol.45, NO.4(2010), 147-150.
- 6) 長田他, 自動車技術会, 学術講演会前刷集 NO.52-06(2006), 9-14.