研究論文

船舶機関におけるディーゼル微粒子の評価法と
燃料中の硫黄分の影響三原 伊文*・西田 修身*・藤田 浩嗣*
Nguyen Ngoc Hai*・原野 亘*・藤谷 親**

要 旨

港湾や河川を航行する中・小型船は言うまでもなく、大型船も、港内においては低負荷で航行することが多く、燃焼状態が悪いため、大気汚染物質の排出濃度が高い。しかし、多くの大型船は常用負荷で都心部居住地区から離れた所を航行するため、これまで船舶機関への排ガス規制は実施されなかった。しかし、本年(2005年)5月からNO_x及びSO_xについて世界的な規制が施行される。また、船舶機関の燃料油は安価な低質油が使用され、NO_x、SO_x並びに微粒子(PM)等の排出が多い。

ここでは低質油中に多く含まれる硫黄分がPMの排出量に及ぼす影響を明らかにするため、連続的にPMの粒子径と濃度を計測する光散乱透過法(レーザー法)を確立し、次に硫黄分の含有率を種々変えた燃料油を実際のディーゼル機関で燃焼させ、PMの生成や排出特性を調べた。

フィルター法によるPM重量濃度との比較から、レーザー法は極めて精度の高い手法であることがわかった。また、硫黄分が増すほど排出微粒子径は小さくなるが、数密度が増大するため、最終的なPM濃度は増加すること、及び、4サイクル機関では硫黄分の増加に対してPM成分中の不可溶有機成分(DS)が増加し、可溶有機成分(SOF)は減少することを解明した。

キーワード：船舶機関、硫黄分、ディーゼル微粒子、レーザー、光学測定法

1. ま え が き

多くの大型船は都心部居住地区から離れた所を航行するため、これまで船舶機関への排出ガス規制は実施されなかったが、狭い河川や港湾においては中・小型船に混じってこれら大型船が錯綜する。したがって、2005年5月から、国際的にはMARPOLC Annex VIによって、燃焼による大気汚染物質のうち、NO_x及びSO_xが規制された。しかし、いずれ規制されるであろうもう一つの重大な汚染物質である微粒子(以下、PM: Particulate Matterと略する)については測定法、生成課程や成分等が明確にされていないため、議論が随分遅れており、排出低減のための対応策の構築も困

難な状態である。

また、船舶機関には陸用等の燃料に比べ、極めて安価な重(低)質油が広く使用されていて、この種の燃料油は粘度が高く、燃料油中の硫黄分、窒素分及び残留炭素分等の含有率が高い。本報告はこのうち、硫黄分が4サイクルディーゼル機関からのPM排出量に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。従来の研究としては、中速4サイクル機関におけるC重油燃焼では硫黄分と蒸発性の影響で軽油の3倍以上のPM排出があること¹⁾や低速2サイクル機関における硫黄含有量の異なるC重油燃焼では、芳香族成分の影響とともに硫黄分の増加に連れPMが増すこと²⁾が報告されている。しかしながら、いずれも硫黄分以外の要因

*神戸大学 Yoshinori MIHARA, Osami NISHIDA, Hirotsugu FUJITA, Nguyen Ngoc Hai,
Wataru HARANO

**大島商船高等専門学校 Chikashi FUJITANI

2005年5月9日受付

2005年9月5日受理

も大きく影響しており、単に硫黄の影響と特定できるものではない。また、筆者らと同様に高硫黄含有物質を添加した燃料を、低速2サイクル機関において燃焼させ、硫黄分の増加によってDS及びSOFのいずれも増加すると指摘しているものもある³⁾。

本研究では、まず、レーザー光線を利用して、高い再現性と時間的分解能の得られるPMの物理的評価法⁴⁾(以下、レーザー法と称する)を確立する。つぎに、硫黄分の含有率を種々変えた燃料油を実際のディーゼル機関で燃焼させ、PMの生成・排出特性を、従来のフィルター法とレーザー法の両面から議論する。

2. 排出ガス中のPM濃度測定法

2.1 測定法の概要

従来から行なわれている排出ガスの一部を直接ポンプで抽出し、その流量とともに、フィルター上に捕集されたPMの質量を微小天秤で計測する方法(以下、フィルター法と略する)は、フィルターの質量を採取前、採取後、溶剤(ジクロロメタン)浸漬後の3回、恒温乾燥機で乾燥した後、微小天秤で計測しなければならないため時間がかかる。

一方、レーザー法は、流れている排出ガスに直接レーザー光線を当てる。散乱する光と透過する光の強度からPMの粒子径と単位体積当たりの粒子数を求め、リアルタイムでPM濃度を測定する。

筆者らは、球形単一粒子の径と散乱光強度の関係を示すMie理論⁵⁾をベースにして、すでに、ガスバーナーなどの拡散火炎からのPM濃度測定法を確立している^{6,7)}。ディーゼル機関のPM測定についての試みもある⁸⁾が、この度はさらにその精度を高めた。

試料燃料油はA重油及びこれに現時点で入手可能な高硫黄含有物質であるDBDS(Di-tert-butyl Disulfide)を添加したものである。

2.2 PMのモデル化とレーザー法の原理

ディーゼル機関シリンダ内の火炎中ではPMは数十nmの大きさで、単分散の状態である。このような状態のPMを本論文では一次系粒子群と称する。火炎中で生成されたPMは排気弁から排気管を経て、大気に放出される。この間、温度は数百度に低下し、分解反応が停止し、PMの合体による凝集化が進行する。そのような状態を二次系と称する。

写真は2万倍の電子顕微鏡で撮影したPMを示す。図中の白い部分がPMであり、単一粒子のもの、個々

(白い綿状のものが煤。黒い豆状のものはフィルタの穴)
写真 ディーゼル排気煙のすす粒子

(二次系としてのクラスターモデル)

図-1 個々の粒子が合体した凝集体のモデル

の単一粒子が合体して凝集体(Aggregate)となったもの、さらにこの凝集体が鎖状につながった鎖状凝集体とが混在している。

これを明確に図示化したのが図-1である。一次系のPM(直径: D_s)が N 個(合体数)結合し、凝集体を形成している。これをクラスターモデル(Cluster model)に置き換え、高分子物質の単一粒子の光散乱に利用されているDebye理論⁹⁻¹¹⁾を適用し、燃焼によって発生する微粒子を測定しようとするものである。この手法はすでにMagnussen B.F.¹²⁾がアセチレン-空気系の火炎開放拡散火炎の後流場に適用し、良好な結果を得ている。

単一粒子に対する散乱光及び透過光からPM濃度

を求めるには、まず、単一粒子の散乱光強度、波長、及び散乱角度から単一粒子径を求める。つぎに、光路長、透過光と入射光の比で得られる減衰率、及び粒子径との関係より得られる減衰係数から、単位体積当たりの粒子数を求める。この単一粒子径、粒子数にPMの平均真密度を乗じれば、平均質量濃度、すなわち、PM濃度が得られる。

本研究では凝集体への散乱光強度の垂直及び水平変更成分を I_1 及び I_2 とし、以下の要領でそのPM濃度(W : g/m³)を求める。

$$I_1(\theta)/I_1(90^\circ) = \{X_1(90^\circ)/X_1(\theta)\} \{ \exp[-X_1(\theta)] + X_1(\theta) - 1 \} / \{ \exp[-X_1(90^\circ)] + X_1(90^\circ) - 1 \} \quad (1)$$

$$I_2(\theta) = I_1(\theta) \cdot \cos^2 \theta \quad (2)$$

但し、

$$X_1(\theta) = \{ 8 \pi^2 \bar{n} \cdot N \cdot D_s^2 / 3 \lambda'^2 \} \sin^2(\theta/2)$$

$$\lambda' = \lambda / m_0$$

ここに、 θ は散乱角度、 λ は真空中における波長、 m_0 はPMの浮遊する媒質の屈折率、 $\bar{n}$ はPMの平均屈折率をそれぞれ示す。 $\bar{n}$ は過去のデータ¹³⁾より、 $\bar{n} = 1.85$ を採用した。散乱光及び透過光強度は全て比率で求める。

図-2は単一微粒子径(D_s)、及び合体数(N)が散乱光強度比及び凝集体の等体積球相当径(D_a)に及ぼす特性を示す。合体数は30個まで、散乱光角度は40/140deg、60/120degの場合である。この度、電子顕微鏡で求めた単一粒子径は、過去同じ系で測定した結果と等しい約50nmであった¹⁴⁾ので、 $D_s = 50\text{nm}$ とする。

測定部を同一にするために、点対象の位置に光電管(Photomultiplier)を設置し、散乱角度の和を180°とした。散乱光角度を40°と140°に設定した場合、凝集粒子数が多くなるに連れて強度比が広い範囲で単調に増加している。しかし、60°と120°の場合はその範囲が狭く適当ではない。したがって、図の散乱光強度比は $D_s = 50\text{nm}$ 、散乱光角度40/140degの場合を採用する。

凝集体の等体積球相当径 D_a は、(3)式をグラフ化した図-2の D_a 曲線のうち、 $D_s = 50\text{nm}$ の場合の散乱光強度比と合体数から求める。

$$D_a = D_s \cdot N^{1/3} \quad (3)$$

凝集体の直径を等体積球相当径とした場合の単位体

図-2 単一粒子(直径 D_s)の合体数に対する光散乱強度比 $I_{(40)}/I_{(140)}$ 、 $I_{(60)}/I_{(120)}$ と凝集体の等体積球相当径 D_a

積当たりの粒子数(P)については、次に示すLambert-beerの式より得る。

$$\tau = I_r/I_o = \exp \{ (-\pi D_a^2/4) \cdot P \cdot L \cdot Q_{ext} \} \quad (4)$$

Q_{ext} はMie理論による D_a に対応する減衰係数で、粒子径によって変化するが、 D_a が80~120nmの範囲では0.4から0.7に単調に変化する。また、 L は光路長、 I_o 、 I_r は入射光及び透過光強度で、 τ は減衰率である。平均体積濃度(V : cm³/cm³)は次式より求めた。

$$V = \pi D_a^3/6 \cdot P \cdot 10^{-21} \quad (5)$$

また、PMの平均真密度(ρ_s : g/cm³)は過去のデータ¹⁰⁾に基づいて2.0とし、これに上記の V を乗じて、次式で示されるPM濃度(W : g/m³)を得た。

$$W = 1.047 \cdot 10^{-15} \cdot D_a^3 \cdot P \quad (6)$$

2.3 レーザ測定機の構成と検証

図-3は測定器の系統図を示す。散乱光測定用の光源としてHe-Neレーザー1($\lambda = 632.8\text{nm}$, 出力50mW, NEC(株)製)を用い、垂直偏光成分を排気流

図－3 測定装置の概略

のPM群へ入射する。途中、断続遮光器1（約1kHzで入射光を明滅する）を設けて、それと連動する増幅器によりSN比を上げた。入射光とのなす角度が140°と40°方向のPMの散乱光を、レンズL1、L2にて集光し、光電管1、2（サイドオン型、浜松ホトニクス製）でそれぞれ受光する。

透過光測定用の光源には別のHe-Neレーザー2（λ=632.8nm、出力15mW）を用い、断続遮光器2、レンズL3、L4を経て排気流に入射し、レンズL5で集光し、光電管3で受光する。

測定信号は増幅及びA/D変換（AD12-16D（98）、CONTEC製）してコンピュータに導きデータ処理を行なう。A/D変換器のサンプリング周期は、定常火災では100(msec)、非常火災では10（msec）に設定し、装置の周囲は測定精度を上げるため暗幕で覆った。

測定器による値の検証は、発生するすす濃度が制御しやすいのでガス燃料による定常拡散火災を使用した。低濃度（0.2g/m³以下）の微粒子を発生し、フィルター法の結果と比較した。

燃料は発生するPM成分の異なるプロパン（C₃H₈）と1.3ブタジエン（1.3C₄H₆）である。その量と供給空

表1 微粒子発生時の燃焼条件

燃料ガス量 ℓN/min	プロパン C ₃ H ₈			ブタジエン 1.3C ₄ H ₆	
	0.2	0.3	0.5	0.12	0.15
空気量 ℓN/min	自然通風			30	50
燃焼ケース	1 ■	2 ＊	3 ▲	4 ○ ●	5 ◆

気量を燃焼条件として表1に、測定結果を図－4に示す。レーザー法及びフィルター法とも、それぞれ3回測定して、平均している。データの再現性が極めて良く、両者の差異は約数％であった。

光散乱・透過法にクラスターモデルを導入したことによって、PMの凝集化した等体積球相当径（Da）、数密度（N）及びPM濃度測定の実用化の方向性が明らかになった。

3. 硫黄分が微粒子生成に及ぼす影響

ディーゼル機関から排出されるPMは固定炭素（以下、DS：Dry Sootと略する）の周囲に、比較的沸点の高い有機物や燃料中の硫黄分の燃焼によって生成し

図-4 レーザー法とフィルター法による測定値の比較

表2 使用燃料の性状

実験機関	マツイ MU323DSC	ヤンマーNF-19SK
油 種	A 重油	A 重油
密度(15℃) g/cm ³	0.861	0.870
反応試験	中性	中性
引火点(PM) °C	72	68.0
動粘度(50℃) mm/s	2.68	2.40
流動点 °C	-17.5	-5 以下
残留炭素分(10%残油)質量 %	0.44	0.03
灰分質量 %	0.010 以下	—
硫黄分質量 %	0.62	0.24
水分容量 %	0.00	0.05 以下
総発熱量 MJ/kg	45.2	42.4
セタン指数	47.3	—

た硫酸塩などが付着していると考えられているが、本研究では、PM 成分を有機溶媒に溶ける SOF (Soluble Organic Fraction) と、溶けない DS とに大別して分析を行なった。

実験用機関には、マツイ MU323DSC 排気タービン過給機付き立形4サイクル中速ディーゼル機関（3気筒，シリンダ径×行程230×280mm，257kw，420rpm）とヤンマー NF-19SK 横形単動4サイクル機関（シリンダ径×行程110×105mm，12kw，2200rpm）を用いた。

試料燃料油はA重油をベースとし、DBDSを5

mass%，7.5mass%添加し、無添加のA重油とともに、燃料油中のS分が異なる3種類の供試油を準備した。元の燃料油の性状は表2のように、マツイ機関とヤンマー機関で若干異なる。しかるに、マツイ機関の供試油は硫黄含有率(質量)にして、0.62、2.42及び3.32%、ヤンマーの供試油は0.24、1.96及び2.73%である。

硫黄の影響を解明するため、熱発生率 (dQ/dθ) を求めた。使用機関は中速のマツイ機関である。船舶で最も常用されている75%負荷時の熱発生率線図を図-5に示す。図のように、硫黄分の増加によって熱発

図-5 熱発生率線図(75% LOAD)

生率の最大値は減少し、燃焼期間は増加している。

NO_x は図-6 に示すように硫黄分の増加によって減少傾向を示す。これは熱発生率最大値が減少していることから燃焼温度の低下によると思われる。一方、SO₂は同図よりほぼ直線的に増加していることがわかる。また、図-7 はフィルター法によるPM等の測定結果を示すもので、燃焼期間の増大によって、一旦

発生したSOFの酸化時間が延び、SOFは減少するものの、DSは増加し、両者の和であるPMは増加傾向を示すことが明らかになった。

硫黄含有量が増えるほどPMが増加する要因をさらに詳細に検討するために、レーザー法によって、ヤンマーの高速4サイクル機関で実験した結果を図-8, 9に示す。図-8の凝集微粒子の等体積球相当径(Da: nm)の分布より、Daはほぼ100~110nmの範囲内であるが、機関負荷が増し、硫黄含有率が増すほど小さくなる。しかしながら、図-9の数密度(N: 個/cm³)分布は硫黄分が増すほど多くなっている。

図-10は同じ高速機関を使用して、負荷の変化に対する、硫黄含有量とPM生成量の関係をフィルター法とレーザー法で比較したものである。結果的にはいずれの方法でも硫黄分の増加によって、PMは増加しており、また、その差異は数%以内で、極めて良好な一致をみた。

4. ま と め

高濃度の硫黄分を含む船用燃料油使用のディーゼル機関からの排出PM量測定システムを開発し、硫黄分含有率が種々異なる燃料油で実験を行なった結果、下記の結論を得た。

- (1) 燃焼機関から排出される炭化水素系微粒子の濃度測定のための時間分解能を上げるために、レーザーによる光散乱・透過法を取り入れ、フィルター法でも同時測定を行なった。両手法による測定結果の差異は約数%以内であり、極めて良好な一致を見ることができた。
- (2) 燃料油中の硫黄分が増すほど排出微粒子径(Da)

図-6 硫黄分に対するNO_x及びSO₂の変化

図-7 硫黄分に対するPMの変化

図-8 機関負荷とS含有率によるPMの凝集体の等体積球相当径の変化

図-9 機関負荷とS含有率によるPM数密度の変化

図-10 機関負荷とS含有率によるPMの変化

が小さくなるが、数密度が増大するため、最終的なPM濃度は増加する。

- (3) 4サイクル機関では硫黄分の増加に対してPM成分中の不可溶有機成分のすす(DS)は増加し、可溶有機成分(SOF)は減少するが、結果的に、両者の和であるPM濃度は増加する。

参考文献

- 1) 高崎講二, 前田和幸: ディーゼル機関の大きさと燃料の種類が排気エミッションに及ぼす影響, 日本船用機関学会誌, 第33巻, 第3号, pp.226~233 (1998)
- 2) 中山信義, 山下尚, 園田憲一, 山崎洋文, 神社洋一: ディーゼル機関のばいじん除去(その1)-ばいじんの性

- 状およびろ過材の特性－, 日本船用機関学会誌, 第31巻, 第12号, pp.883～892 (1996)
- 3) 塚本達郎, 三好朋宏, 大江賢二, 岡田博: 船用ディーゼル機関の微粒子排出特性－4ストローク高速機関と2ストローク低速機関の比較－, 日本船用機関学会誌, 第33巻, 第4号, pp.306～310 (1998)
  - 4) O.Nishida, Nguyen Ngoc Hai, H.Fujita, W.Harano, Y.Fujii, S.Miyawaki :Research Development of Automatic Measuring Instrument for Particulate Matters in Exhaust Gas from Diesel Engine (Cluster-Rayleigh-Debye Model), in Proceeding of 23rd CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Hamburg, GERMANY, May 7-10, pp.582-594 (2001)
  - 5) G.Mie: Annalen Der Physic, (IV)-25 (1908), 377.
  - 6) 西田修身, 向原誠也, 多田勝: 光散乱法によるガス拡散火炎中のすす粒子の測定 (第1報 光散乱法の基礎的検討), 船用機関学会誌, 第15巻, 第1号, p.17-27 (1980)
  - 7) 西田修身, 向原誠也: 光散乱法によるガス拡散火炎中のすす粒子の測定 (第2報 プロパン・空気系層流火炎でのすすの測定), 船用機関学会誌, 第16巻, 第10号, p.17-26 (1981)
  - 8) グエン・ノック・ハイ, 西田修身, 藤田浩継, 原野亘: 光学計測によるディーゼル粒子状物質濃度に及ぼす諸因子の影響, 船用機関学会誌, 第38巻, 第8号, p.43-51 (2003)
  - 9) Debye, P.: Technical Report CR-637 Private Communication to Reconstruction Finance Corporation, Office of Rubber Reserve, p.139 (1984)
  - 10) Debye, P. J. Phys: Colloid Chem., 51-1, p18 (1947)
  - 11) 岡近久: 基礎物理科学シリーズ7, 高分子物性, 朝倉書店, p.16-74 (1974)
  - 12) Magnussen B, F.: 15th Sympo. (Int.) on Comb., The Comb., p.1415, The Combustion Institute (1975)
  - 13) Lee, S.C. and Tien, C.L.: 18th Sympo. (Int.) on Comb., The Comb. Instit., p.1159-1174 (1981)
  - 14) 西田修身, 向原誠也: ガス拡散火炎中でのすす粒子分布の測定 (電子顕微鏡撮影による検討), 船用機関学会誌, 第18巻, 第5号, p.41-50 (1983)

An Appraisal Method of Diesel Particulates in Marine Engines and the Influence of Sulfur Contained in Fuel Oil

Yoshinori MIHARA, Osami NISHIDA, Hirotsugu FUJITA, Nguyen Ngoc HAI, Wataru HARANO, Chikashi FUJITANI

ABSTRACT

Not only small/medium ships but large ships, whose engines are generally operated on low load, cruise in rivers and ports discharging various air pollution substances due to bad combustion conditions. In the past, many large ships usually stayed away from cities and the engines were operated on ordinary load, so the emission regulations did not apply to marine engines. However, in May, 2005 regulations against NO_x and SO_x were enacted throughout the world and apply to marine engines. Moreover, under the present conditions cheaper and lower quality oil is used in marine engines, so it can cause the discharge of NO_x, SO_x, particulate matters (PM) and other emissions.

In order to examine the influence that low quality oil with sulfur has on the amount of PM discharge, the laser light scattering and attenuation technique (the laser method) was established as a continuous method for measuring the diameter of a particle and concentration of PM. Various fuel oils with different amounts of sulfur were combusted in an actual diesel engine, and the product/discharge properties of the PM was investigated.

The laser method proves to be a technique with very high accuracy compared to PM weight concentration through the filter method. The increase in sulfur corresponded to smaller discharge particulate diameters. However, the rise in density resulted in increased PM concentration. Similarly in 4 cycle engines, the increase in sulfur led to an increase in the insoluble organic fraction (= Dry Soot; DS) in the PM and a decrease in the soluble organic fraction (SOF).

Key Words : Marine Engine, Sulfur Content, Diesel Particulate Matter, Laser, Optical Method