

〔論文〕

ディーゼルエンジンから排出される PM の分析

田中 禎之^{*1}・高山 敦好^{*1}

Analysis of PM exhausted by Diesel Engine

Tadayuki TANAKA^{*1}, Atsuyoshi TAKAYAMA^{*1}

Abstract

As a result of more stringent regulations by the International Maritime Organization (IMO) regarding NOx emissions and sulfur concentration in fuel oil for vessels, pollutant reducing technologies are developing rapidly both inside and outside of Japan. However, at present, despite these recent advances, there is a lack of progress in research relating to the contents of Particulate Matter (PM) emitted by maritime diesel engines. And while there are on-land regulations requiring concrete numerical weight values for Particulate Matter (PM), it cannot be said that all of the adverse effects of PM have been eliminated. Therefore, this paper is intended to clarify the characteristics of PM discharged from diesel engines. For this research, two types of heavy oil (A and C) were used and a dilution probe was positioned at the exhaust port. PM was collected using a glass-fiber filter, and classified using ELPI. Soluble Organic Fraction (SOF) was extracted and analyzed using dichloromethane. Results indicate that deterioration of combustion efficiency causes an increase in SOF in PM. Furthermore, the gas chromatograph enabled the researchers to detect Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the SOF. Finally, the amount of PAHs generated by the combustion of heavy oil C was twice that of heavy oil A. Therefore the researchers conclude that the generation of PAH is influenced by the amount of sulfur contained in the fuel oil.

Key Words : IMO, SOx, PM, Gas Chromatograph, PAHs

1. はじめに

近年、陸上および海上における環境問題が問題視されている。特に船舶ディーゼル機関の排ガスにおける環境汚染は極めて深刻である。船用に用いられるディーゼルエンジンは非常に大型であり、燃料油に使用されるC重油は非常に粗悪なものである。そのため排出される排ガスは有害物質を多量に含んでおり、環境規制の対象となっている。IMO（国際海事機関：International Maritime Organization）は、NOxやSOxおよび粒子状物質（PM：Particulate Matter）に対する段階的な規制を設けている。現在、2011年より始まった2次規制までが施行されているが、2016年より施行される3次規制は格段に厳しいものとなっている。

さらに、SOxやPMにおいては、燃料油中の硫黄分が影響していることから、燃料油中の硫黄分濃度の規制にとどまっている。燃料油中の硫黄分濃度の規制に対しては北海、バルト海といった規制海域（ECA：Emission Control Area）において規制されている。表1にIMOによる燃料油中の硫黄分規制を示す。これは、2015年から0.1%に規制するも

Table 1 Sulfur content regulation of fuel oil by IMO

	ECA (w%)	Other (w%)
2010	1.0	4.5
2012	1.0	3.5
2015	0.1	3.5
2020	0.1	0.5

^{*1} エネルギーシステム工学専攻,
平成27年12月9日受理

ので、また一般海域においても現状の3.5%から0.5%に規制が強化される予定である⁽¹⁾。

PMは、Soot（スス：Dry Soot）とSOF（有機溶媒可溶成分：Soluble Organic Fraction）とサルフェート（sulfate）で構成される。Sootはススを示し、これは不完全燃焼が要因で発生するものである。SOFは呼吸器疾患を引き起こす原因になるだけでなく、発がん性物質すなわち多環芳香族炭化水素が多く含まれており、人体には大変有毒なものである。Sulfateは燃料中の硫黄が化学変化して生成されるものである。燃料油中の硫黄分濃度とPMの関係については、エンジンの負荷が25～75%間の全負荷で、硫黄分の増加に対してPMの排出が増加する傾向にあることが報告されている⁽²⁾。

PMは、SootとSOFがそれぞれ全体の4割ずつを占め、二つを合わせると全体の8割がDSとSOFによって構成される。PMは重油を用いたディーゼルエンジンから多く排出され、低温での不完全燃焼状態により生成される。その際DSに燃え残った燃料や潤滑油などに含まれる硫黄分から生成された硫黄化合物などが吸着する。以上から、硫黄分濃度の低減は、sulfateに影響する程度であり、PM自体の排出を抑制したものと言えない。

PMは粒径が異なった大きさであっても、含有成分は同じであるため、重量はその大きさのみによって左右される。IMOでは削減量を機関出力当たりの重量（g/kWh）により規制している。重量による規制で考えると、4μm～10μmの粒子がその大半を占めているため、捕集等で削減目標を達成することが可能である。だが、人体や環境に影響を及ぼすのは4μm以下の粒子とされる。そのため、PMが人体に及ぼす悪影響を考慮するには個数濃度による計測が不可欠であると考えられる。また、排ガス中に含まれるPMを粒径ごとに分級し、各粒径ごとの個数および重量を示し、排ガス低減技術およびPM自体の分析を進める必要があると考える。

本研究は、PMの排出特性を把握し、ディーゼル機関から排出されるPMを粒径別の個数濃度で分析した。また、PMの中に含まれる有害物質である多環芳香族炭化水素について分析を行った。これらから、ディーゼルエンジンから排出されるPMの排出形態を総合的に把握するものである。

2. 実験概要

2.1 実験概要

今回使用した実験装置の概略図を図1に示す。エンジンはヤンマー製3KDL（予燃焼室式4サイクルディーゼルエンジン）を使用した。使用した燃料油は、A重油及びC重油である。エンジンから排出された排ガスの一部をホットユニットに用い、JIS B8008-1に従い、フィルタ部で約50℃になるように調節し、フィルタを通過させPMを捕集した。さらに、ガラス繊維フィルタにPMを捕集し、ジクロロメタンでSOFを抽出し、分析した。希釈装置はDI-1000を用い、約8倍に希釈した。これは、CO₂濃度で確認した。その後、このフィルタからPMの重量分析を行った。さらに、排ガスの一部を希釈装置（DEKATI社製FPS-4000）と自作のエジェクタを用い約5000倍に希釈し、ELPIを用いて粒径別の個数および重量濃度を計測した。また、今回使用したエンジンの諸元を表2に示す。実験条件は1500rpmの負荷50%で行った。

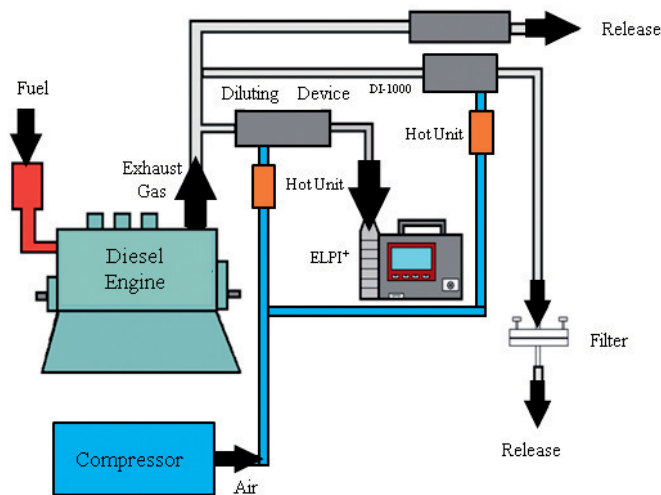


Fig. 1 Experimental Device

Table 2 Specifications of engine

Model Name	YANMAR 3KDL
System	4-Stroke Diesel Engine
Number of Cylinders	3
Bore × Stroke	145 × 170mm
Maximum Power	62.5kW/1500rpm
Engine Displacement	8423cc

2.2 実験装置

2.2.1 ELPI

PM の分析は、フィルタを用いて捕集する方法や ELPI を用いて捕集する方法がある^{(3)・(7)}。フィルタによる捕集は手軽に行える計測であり、PM の総排出量が計測できる。PM の排出形態は大きく 3 つで構成されており、主に粒径分布による種別となり、約 0.1 μm までの核形成、凝集による約 1 μm までの微粒子および 1 μm 以上の機械的生成による PM に分類される⁽⁸⁾。しかしながら、フィルタの目の粗さにより捕集できる粒子の大きさが制限される。PM の分級を行うためには ELPI を用いる必要がある。

PM などのナノレベルの微粒子の測定器としては、パーティクルカウンタ、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)、ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) が挙げられる。SMPS は、電界中を移動する帯電粒子の電気移動度を利用する DMA (微分形微粒子分級装置: Differential Mobility Analyzer) と、分級された粒子の個数濃度を測定する CPC (Condensation Particle Counter) を組合せて構成される装置のことであり、粒子自体を計測した手法ではない。

そこで、本研究は ELPI を採用した。ELPI は静電気力を用いることで分級性能の向上を図ることができる。本実験において DEKACI 社製の ELPI (電子低圧インパクト) を用いた。ELPI はリアルタイムで荷電分布測定及びインパクトによる重量測定を行う事ができる。ELPI は、連続するステージへの慣性衝突により粒子を分級でき、粒径 500nm 以下の PM の密度は 0.1g/cm³ 程度で扱うことで、SMPS の個数濃度と近い値が得られると報告されている⁽⁹⁾。また、ELPI は分級範囲が 30nm ~ 10 μm と比較的広範囲⁽¹⁰⁾であることから、人体に悪影響を及ぼす微小の PM が測定できるものと言える。

2.2.2 希釈装置

排気出口からプローブで排ガスをサンプリングする必要があるが、高濃度のため PM の分級が困難であり、流量や飛散の影響で必ずしも正確なデータとなり得ないものと推測される。そこで正確な個数分布を求めるために希釈装置を採用する必要がある。

希釈装置は、DEKATI 社製の FPS-4000 を用いた。希釈流量及び温度を定めることで、高温度・高濃度サンプルの計測に適したレベルに調整し計測の精度を高めることが可能であり、核生成を制御、揮発性または半揮発性物質の凝集を防いだものである。

2.2.3 PM の捕集

PM は、特殊なガラス繊維でできたフィルタに排ガスを通過させることで捕集、計測することが可能である。フィルタの水分は大きな測定誤差につながることから、恒温槽にて一度水分を蒸発させ、フィルタの重量を測定する必要がある。また、捕集後のフィルタにも水分が含まれていることから、恒温槽にて水分を蒸発させ、実験前後の重量差から PM 重量を計測する。

PM の捕集手法は、エンジンから出た排ガスの一部をバイパスし、一定量の排ガスをフィルタに通過させる。この時、フィルタ直前の排ガス温度が 42 $^{\circ}\text{C}$ ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ になるよう調節する必要がある。さらに、希釈装置を用いることも可能である。

2.2.4 ガスクロマトグラフ

ジクロロメタンを用いることで、フィルタに捕集された PM から SOF を抽出できる。この抽出液は、ガスクロマトグラフを用いることで、多環芳香族炭化水素 (PAHs) が計測可能となる。PM は粒径分布だけではなく、PM 中の有毒物質についての把握も重要である。PM より抽出した SOF を分析するため、本実験で使用するガスクロマトグラフは Agilent Technologies 社製の 7890B GC を採用した。本実験では、ジクロロメタンで抽出したサンプルをガスクロマトグラフで検出し、燃料油に応じて SOF の特性を明らかとした。

2.3 燃料油の成分

本実験において使用した燃料油の成分概要を表2に示す。本研究は、A重油（MDO：Marin Diesel Oil）とC重油（MFO：Marin Fuel Oil）を用いた。A重油とC重油は残渣油の割合が異なり、A重油が軽油約90%に対して残渣油約10%、C重油が軽油約10%に対して残渣油約90%である。また、硫黄分濃度は、A重油が0.74%、C重油が2.31%であり、PMの生成形態が大きく変化するものと予測される。さらに、C重油は残留炭素分が12.2%、動粘度が154mm²/sと、C重油の方がより粗悪な燃料であると言える。

Table 2 Properties of fuel oil

		MDO	MFO
Nitro Concentration	(w%)	0.01	0.19
Sulfur Concentration	(w%)	0.74	2.31
Water	(w%)	0.00	0.1
Ashes	(w%)	0.000	0.034
Residual Carbon	(w%)	0.38	12.2
Kinetic Viscosity	(mm ² /s)	2.587	154
Density	(g/cm ³)	0.8716	0.9793
Flash Point	(°C)	82.5	86.0
Lower Calorific Value	(MJ/kg)	42.7	40.9

3. 実験結果

3.1 フィルタ捕集によるPMの分析

図2にフィルタ捕集による実験結果を示す。1500min⁻¹の負荷50%で行ったときのa) A重油、b) C重油の実験結果である。計測は排ガスの一部をバイパスし、希釈ガス120Lすなわち排ガス15Lをフィルタ捕集した。このフィルタは実験前後に2h、50°Cで乾燥させた。

a)とb)を比較すると、C重油のフィルタがA重油に比べ非常に濃くPM濃度が高いだけでなく、PMの構成自体に相違があるものと言える。これは、C重油が残渣油90%、軽油約10%で構成された質の悪い燃料であると同時に、A重油と比べ不完全燃焼が発生しやすいことからPMが多く発生したものと推測される。フィルタ重量は、A重油は20mg/m³であり、SOF以外が85%、SOFが15%含まれていた。C重油は、36mg/m³であり、SOF以外が75%、SOFが25%含まれていた。

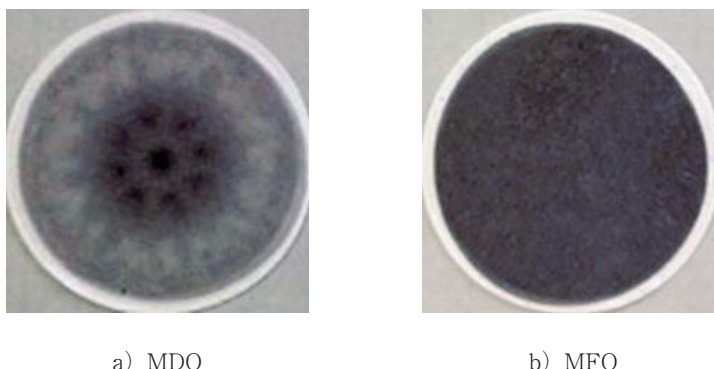
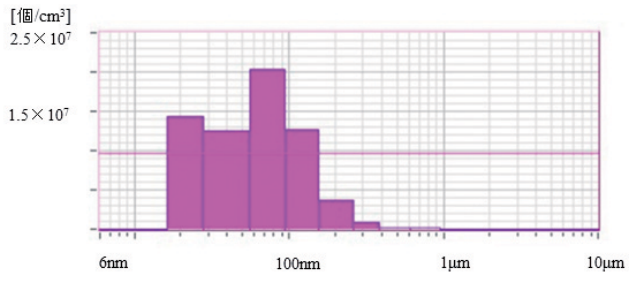


Fig. 2 Experimental Device

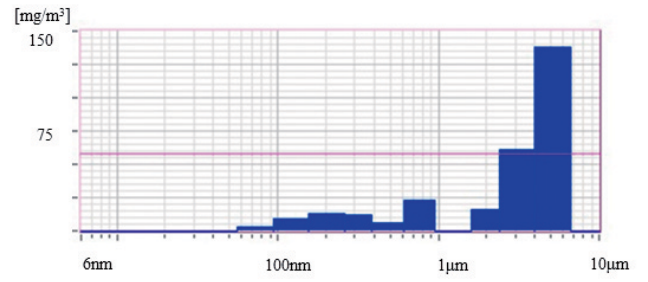
3.2 ELPIによるPMの分析

図3にA重油、図4にC重油のELPIによる計測結果を示す。縦軸が個数濃度（個/cm³）もしくは重量濃度（mg/m³）、横軸がPMの粒径（μm）である。

A重油では、個数濃度が60~90nmでピークを示し、20nm以下はほとんどPMがなかった。重量濃度では4~7μmでピークを示した。C重油では、個数濃度が60~90nmでピークを示した。重量濃度では、7~10μmでピークを示し

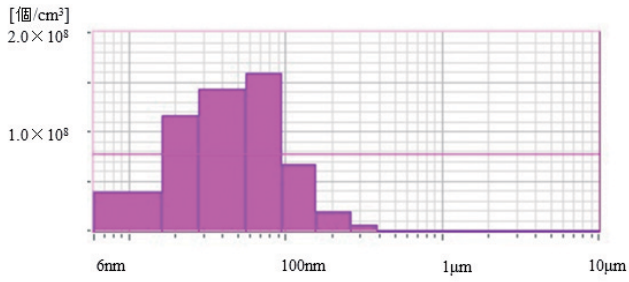


a) Number concentration

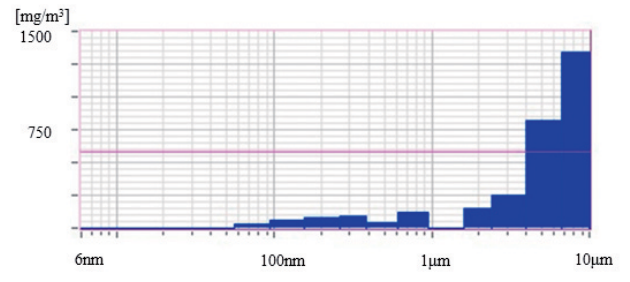


b) Weight concentration

Fig. 3 MDO

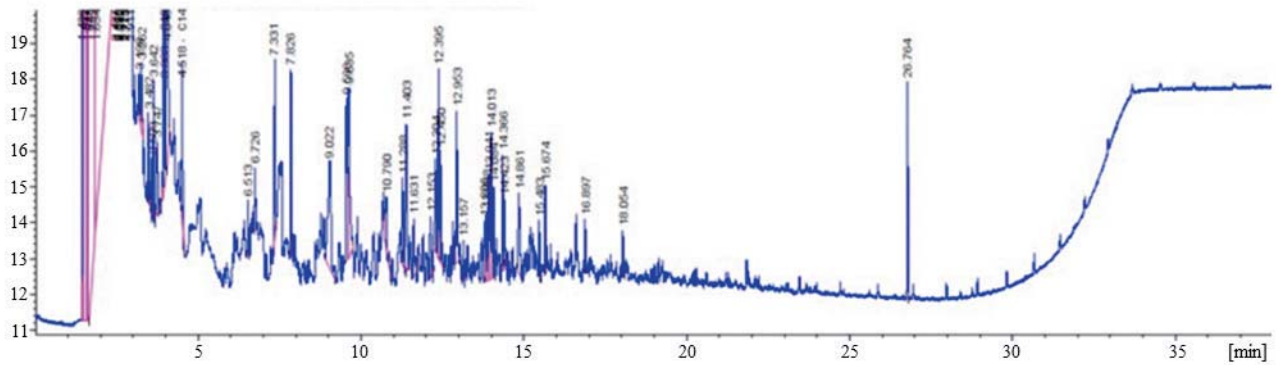


a) Number concentration

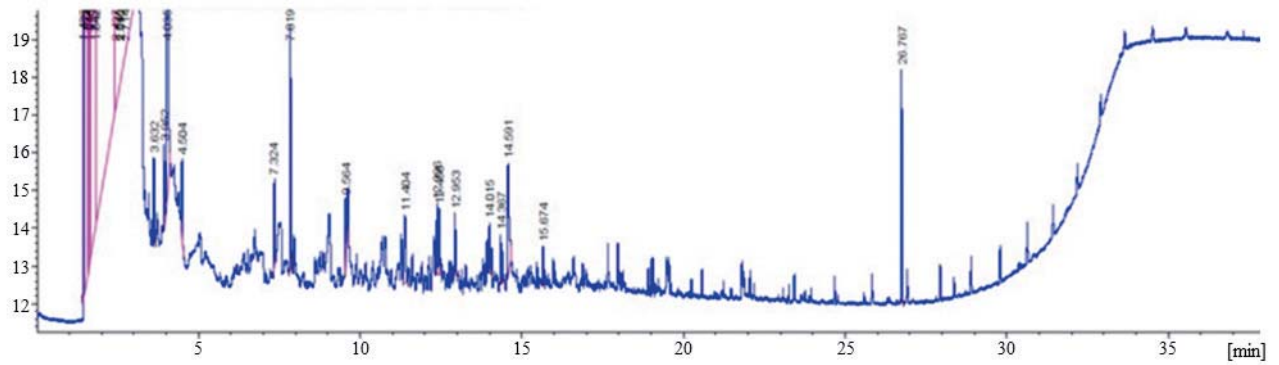


b) Weight concentration

Fig. 4 MFO



a) MDO



b) MFO

Fig. 5 Result of the gas chromatograph

た。また次に多い箇所は 4～7 μm である。個数濃度においては 20～100nm、重量濃度においては 4～10 μm が全体の半分以上を占めている。

3.3 ガスクロマトグラフによる PM の分析

図 5 にガスクロマトグラフによる計測結果を示す。図は縦軸が SOF を抽出したジクロロメタン中の各物質のピークの大きさ、横軸が各物質のピークを検出した時間であり、20min 以降のピークが多感芳香族炭化水素を示す。

A 重油の燃焼は、20min 以降に多数のピークが存在し、多感芳香族炭化水素が含まれていた。A 重油には硫黄分が 0.74% 含まれており、これらが要因であると言える。C 重油の燃焼は、A 重油と同様に 20min 以降に多数のピークが存在し、A 重油の約 2 倍の高さであった。これは、不完全燃焼および硫黄分濃度が高いことが要因である。

4. 考 察

4.1 重量濃度と個数濃度による考察⁽¹⁾

PM_{2.5}とは、2.5 μm 以下の粒径を指す。これは、粒径が非常に小さいため肺の中、さらに肺胞まで入り込む恐れがある。重量濃度のグラフで PM_{2.5}の重量が PM₁₀などと比べると少ないということは先程も述べたが、PMの重量濃度の排出規制に従ってその量を減らしたとしても、個数は PM_{2.5}以下が多くを占めているため、体内に入り込む PM_{2.5}の対応策には適さないということが本研究で明らかになった。具体的には、PMの分析を行うことで重量濃度ではなく個数濃度の視点から PM を見ることで、重量による規制より個数による規制の方が効果的であることも本研究で明らかとなった。PMの環境対策としては個数濃度の規制を行い、フィルタや溶媒の開発・製品化・義務化を促すことが効果的であると言える。

先に述べたように SO_x 対しては特別な規制海域が設定されている。そのため一部ではあらかじめ硫黄分の削減された燃料油を用いることがある。しかし硫黄分の削減された燃料油を用いた場合の PM の排出形態を十分に調べる必要がある。

4.2 燃焼性による PM の排出形態

今回の実験では、A 重油、C 重油の 2 種類の燃料油に対してフィルタと ELPI を用いて PM を捕集、分級した分析を行った。それと同時にガスクロマトグラフでの分析も行った。それぞれの燃料で質量分析から燃料油の一定量の排ガスに含まれる PM の総重量、個数濃度、重量濃度を計測したことにより、C 重油は不完全燃焼が多く発生したことから PM 濃度が高くなると同時に、ガスクロマトグラフの分析からも多感芳香族炭化水素が増加した結果が得られた。

多環芳香族炭化水素は、燃焼時に発生する化合物でベンゼン環を 2 つ以上有する芳香族炭化水素のことである。その多環芳香族炭化水素には 100 以上の物質があるとされ（アントラセン、ベンゾピレン、ナフタセン、クリセン、ピレン等）、その中には発がん性物質や人体に影響を与えるものも多く存在している。また、SOF には未燃焼の潤滑油や燃料油が原因の硫黄分が多量に含まれている。

以上より、多環芳香族炭化水素が含まれる SOF を減らすことが重要となる。もっとも効果的な手法として、硫黄分濃度の低減が挙げられ、表 1 に示すように規制が段階的に厳しくなる予定である。しかしながら、現状の C 重油においては価格面から考えても硫黄分濃度を低減した燃料を採用することが難しい。硫黄分濃度規制においては、他の手法による SO_x、PM の排出を抑制する低減手法による代替手法でも可能である。そこで、スクラバ処理技術や水エマルジョン燃料などの燃焼性改善手法が有力となる。今後は、燃焼改善による PM の排出形態について報告する予定である。

5. 結 論

本研究は以下の結論を得た。

1. A 重油では重量比で SOF が 15%、SOF 以外が 85%、C 重油では SOF が 25%、SOF 以外が 75% となったことから、燃焼性が悪化することで、SOF の排出量が増加することが分かった。
2. ガスクロマトグラフを用いることで、SOF 中の有害物質の分析が可能であり、SOF 中の多環芳香族炭化水素が検出できた。
3. C 重油燃焼による多感芳香族炭化水素の発生は、C 重油よりも A 重油の方が約 2 倍の排出量が確認でき、燃焼性および燃料油中の硫黄分濃度による影響が明らかとなった。

6. 参考文献

- (1) 国土交通省, 船舶からの大気汚染物質放出規制海域 (ECA) に関する技術検討委員会取りまとめ, (2013) pp. 1-31
- (2) 三原伊文, 西田修身, 藤田浩嗣, 孔莉, Nguyen Ngoc Hai, 原野亘, 藤谷親, 城戸八郎, 船用4サイクル中速ディーゼル機関における高硫黄分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, Vol. 41, No. 6, (2006) pp. 914-919
- (3) 大聖泰弘, ディーゼルエンジンから排出される微粒子の精製とその低減対策, 化学技術誌 MOL, Vol. 29, No. 3, (1991) pp. 80-84
- (4) 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, 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, 海上技術安全研究所報告, Vol. 11, No. 2, (2011) pp. 21-40
- (5) 安藤裕友, 宮田修, 今井祥子, 高橋千織, 仁木洋一, 徐芝徳, 西尾澄人, 船用ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる有害物質に関する分析, 海上技術安全研究所報告, Vol. 11, NO. 2, (2011) pp. 41-56
- (6) 前田和幸, 高崎講二, 田中辰彦, 津田稔, 上野修, 船舶における PM の計測, 日本マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 38, No. 1, (2003) pp. 28-35
- (7) 塚本達郎, 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, Vol. 42, No. 1, (2007) pp. 31-34
- (8) 環境省, 粒子状物質の特性に関する知見の整理, www.env.go.jp/air/report/h20-01/mat02_1.pdf, 平成27年12月8日参照
- (9) 佐々木秀次, 塚本達郎, 船用4ストロークディーゼル機関から排出される PM の粒径分布 - 希釈率と希釈空気温度の影響, マリンエンジニアリング学会誌, Vol. 47, No. 4, (2012) pp. 609-615
- (10) 斉藤敬三, ディーゼル廃棄対策技術の最近の研究動向, 特集「ディーゼル排気エアロゾル」, エアロゾル研究, Vol. 16, No. 3, (2001) pp. 197-201
- (11) 坂本和彦, PM2.5と大気環境, 特集「研究・解明が進む PM2.5(微小粒子状物質)」, 日本自動車工業会, JAMAGAZINE 6月号, (2012) pp. 3