

エマルジョン燃料液滴の燃焼過程における
二次微粒化に関する研究

鈴木 圭

目次

第1章 緒論	
1.1 背景	1
1.2 従来の研究	2
1.3 本研究の目的	6
第2章 n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料の二次微粒化に及ぼす エタノール添加の影響	
2.1 緒言	9
2.2 実験装置および方法	10
2.2.1 単一液滴燃焼実験装置	10
2.2.2 ガラス細管加熱実験装置	12
2.3 供試燃料	14
2.4 実験結果および考察	17
2.4.1 単一液滴燃焼実験	17
2.4.1.1 液滴燃焼の様相	17
2.4.1.2 ミクロ爆発発生待ち時間分布	18
2.4.1.3 ミクロ爆発発生時の AE 計測	24
2.4.2 ガラス細管加熱実験	34
2.4.2.1 エタノール添加による相分離現象への影響	34
2.4.2.2 ガラス細管加熱におけるエマルジョンの相分離	34
2.5 結言	39
第3章 FAME・OME/水エマルジョン燃料の二次微粒化に及ぼす エタノール添加の影響	
3.1 緒言	40
3.2 実験装置および方法	41
3.2.1 実験装置概略	41
3.2.2 供試燃料および実験条件	41
3.2.3 ガスクロマトグラフィーを用いた FAME の成分分析	43
3.3 実験結果および考察	46
3.3.1 燃料油/水エマルジョン燃料に対する含水率の影響	46
3.3.2 FAME, OME エマルジョン燃料の液滴燃焼実験結果	49

3.3.3	OME/水エマルジョン燃料に対する n-ヘキサデカン添加 が二次微粒化に与える影響	63
3.3.4	OME/水エマルジョン燃料に対するエタノール添加の影響	71
3.3.5	OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料に対する エタノール添加の影響	73
3.4	結言	77
第4章	総合考察	78
第5章	結論	83
	参考文献	85
	謝辞	87

Study on Secondary Atomization in Combustion Processes of an Emulsion Fuel Droplet

Kei Suzuki

In recent years, types of fuel and its components have tended to become much diversified using the biomass and the others. Emulsion fuel is one of multi-component fuel, in which its base fuel and water are not miscible at the molecular level. The immiscibility plays an important role in the phase transformation. Emulsion fuel consists of fine droplets of the size in the order of few micro-meter dispersed in the continuous phase of another liquid. The combustion of emulsion droplet is frequently accompanied by the micro-explosion which is caused by the volatile difference between the water and the base fuel. The micro-explosion of the primary droplet is followed by the secondary atomization, producing a number of secondary droplets of the fine size which can evaporate very quickly. The violent disintegration produces the momentum to disperse the fine secondary droplets into a large physical volume and consequently enhances the fuel and air mixing in the combustion field. These might result in the improvement of the combustion efficiency and helps suppress the formation of soot and unburned hydrocarbons. Purpose of this research is to obtain the detailed information of the occurrences of micro-explosion in a burning emulsion droplet with various additives. Combustion experiments are made for a test droplet suspended at the tip of a quartz filament in a quiescent air environment. The Weibull analysis is applied to obtain the distribution function of the waiting time for occurrences of micro-explosion.

This thesis consists of five chapters including introduction and conclusion.

In chapter 1, the background and motive of this research, recent advances of other researcher's works, fundamental treatment of micro-explosion are described.

In chapter 2, effects of ethanol additives on occurrences of micro-explosion of n-hexadecane in water emulsions droplet is discussed with internal phase separation processes in the burning droplet and Acoustic Emission measurement.

In chapter 3, effects of addition of ethanol and n-hexadecane on occurrences of micro-explosion of fatty acid methyl ester in water emulsions droplet were discussed to focus on the biomass based emulsion fuel.

In chapter 4, rate of micro-explosion of n-hexadecane or fatty acid methyl ester emulsion with ethanol is discussed.

In chapter 5, the conclusions of this research are summarized.

第1章 緒論

1.1 背景

1960年代に生じた流体革命以降、現代社会の発展は石油、天然ガスといった化石由来の液体燃料、気体燃料によって支えられてきた。一方で、燃焼過程で生成される二酸化炭素、窒素酸化物、すすを含む未燃炭化物などの排出によって地球温暖化や大気汚染などの環境問題を引き起こすとともに、世界人口の増加、経済成長に伴う生活水準の向上により石油枯渇の問題が深刻となっている。

我が国においては、2011年に発生した東日本大震災に伴い原子力発電所が停止し、これに伴い国内のエネルギー事情に影響を及ぼした。震災後である2013年において発電端電力量の割合で見た電源構成は、原子力の代替発電として化石燃料を使用する火力発電が主力となった。また、化石燃料、特に石油燃料である重油やガソリン、軽油は内燃機関へ利用されている。このように石油へ大きく依存する現状を踏まえてエネルギー源の転換が必要とされているが、石油製品のような可搬性、簡便性を備えた燃料は見出されておらず、内燃機関の有効性、環境適合性を考えると深刻なものといえる。

現在、石油枯渇問題、気候変動問題に対応することを念頭に、バイオマスに由来するバイオディーゼル燃料、バイオエタノールなどの導入が進められている。これらに加えてDMEおよびGTL、FT合成燃料などの新燃料の利用も期待され、今後液体燃料の多様化はますます促進されると考えられる。

上記のとおり、新燃料を従来型炭化水素系燃料に混合し実機利用していくことは、化石燃料の枯渇問題を緩和させる有用な手法である。このような燃料多様化時代では、既往の混合燃料に加え、不溶性燃料を組み合わせたエマルジョン燃料も選択肢となる。その場合の燃料設計では、燃焼制御や燃焼効率向上は考慮されるべき課題といえる。このように燃料を組み合わせる燃料設計において、従来試みられてきた手法は、燃焼過程における酸化反応を化学種に基づき制御することにより燃焼改善を目指すことが多く行われてきた。これらによる手法は燃料における不純物の排除や混入成分の上限値の設定など燃料規格として規定されており、その範囲内でも様々な工夫がなされている。しかしながら、燃料供給源の多様化を選択する時代においては、燃料純度の限界、混入成分の上限などについては見直される段階がくるものと予想される。

このような情勢に鑑みた場合、燃料組成による燃焼制御は、燃焼における化学種による反応のみではなく、燃焼過程における混合促進、温度制御などに利用できる物理過程の有効利用も重要な観点のひとつと考えられる。低沸点燃料を混入させた混合燃料や水を混入させたエマルジョン燃料の噴霧燃焼では二次微粒化現象が観察されている。二次微粒化は、噴霧により微細化された液滴内部において低沸点成分が過熱されて突沸し、母液滴を崩壊させる再微粒化現象であり、マイクロ爆発、パフィンと呼ばれる形態が確認されている。二次微粒化の発生は燃焼場の混合を促進するとともに、水の蒸発による潜熱吸収により火炎温度

が低下するなど、燃焼場に物理的な効果を及ぼし、その結果として、粒子状排出物や窒素酸化物の排出低減に有効である²⁾。

そこで本研究では、エマルジョン燃料を燃焼させた際に見せる、特有の燃焼挙動である二次微粒化、特にマイクロ爆発に着目した。エマルジョン燃料とは燃料油と水、両液体の2相間の界面に作用する界面活性剤を加えた多成分液体である。乳化を大きく分けると二つに分けられ、油に水滴を分散させたものを油中水滴型(W/O型)、水に油滴を分散させたものを水中油滴型(O/W型)エマルジョンと呼ぶ。エマルジョン液滴を急激に加熱すると、燃料油が燃焼し、水の急激な沸騰現象によってマイクロ爆発(激しい水蒸気爆発)が発生し、液滴を微細化させる二次微粒化現象が生じる。エマルジョン燃料を内燃機関に用いた場合、二次微粒化によって燃料と空気がよりよく混合し燃焼効率が向上するため、未燃炭化水素の発生が抑制される。また、水蒸気の発生によって燃焼温度が低下するため出力は低下するが、窒素酸化物の発生量を大幅に低減する利点を有する。このことから環境負荷低減のための技術として近年研究が進められている³⁾。

化石燃料の代替燃料としては、近年石油系燃料にバイオマス由来の燃料であるバイオディーゼル燃料(BDF)やバイオエタノールなどを添加した混合燃料を利用することが推進されている。これら動植物の生命活動から得られたバイオ燃料はカーボンニュートラルの観点より燃焼過程で発生する二酸化炭素の排出は地球温暖化に寄与しないとされており、その供給源の多くが食料、飼料と競合するという課題があるものの、重要な選択肢のひとつと考えられている。特に植物油をエステル化させたBDFは主成分を脂肪酸メチルエステル(FAME)としており、発熱量が比較的高く軽油燃料にB5やB10など混合して使用されている。また、アルコールであるエタノールは油に可溶であり、ガソリン燃料にE3やE10など混合して使用されている。このように再生可能エネルギーであるFAMEやアルコールは、従来型炭化水素系燃料に混合し実機利用していくことで今後も使用範囲の拡大が見込まれており、石油燃料の枯渇を緩和させる有用な燃料であるといえる。

そしてこれらを実機にエマルジョン化させることにより、燃焼過程で窒素酸化物や未燃炭化水素の排出を低減させることができ、より環境負荷を小さくして環境保全を実現するとともにエネルギー問題解決への一助になると考えられる。

1.2 従来の研究

本節においては、前節で述べた事柄を背景とし、エマルジョン燃料も実機利用においては噴霧により微細化され液滴群として燃焼利用される。噴霧燃焼は、微粒化された液滴が個々に蒸発、着火、燃焼し、さらに個々の液滴の燃焼過程が相互に干渉することにより成り立っている。エマルジョン燃料の噴霧燃焼に関する研究も、実機に近い条件において噴霧の燃焼過程を巨視的見地から取り扱った研究と、微視的見地から噴霧中の単一液滴に着目し、その燃焼過程を取り扱った研究に大別される。

噴霧燃焼に関する研究は、実機対象から噴霧内の液滴を群として取り扱ったものなど多

岐に渡っている。そこではディーゼルエンジン実機における出力性能、排気特性に関する研究⁴⁾⁷⁾やそれらにエンジン振動に関するものを加味した研究⁸⁾が行われている。またそれらの基礎研究として燃焼容器を用い、メタノール/植物油エマルジョンの排気特性⁹⁾が検討されるとともに、噴霧特性および噴霧燃焼挙動に着目した検討¹⁰⁾¹¹⁾、着火特性に関するもの¹²⁾、および二次微粒化発生に着目した検討がある¹³⁾¹⁴⁾。

単一液滴を対象とした研究は、数十 μm という噴霧液滴のサイズは実現されていないものの液滴周りの火炎および液滴の内部現象の測定が可能であることや d^2 乗則や微小重力環境の利用などにより噴霧への拡張が可能であることから噴霧燃焼の基礎的研究と位置づけられる。また燃料種を多様に変化させながら拡散燃焼における基礎データの把握も可能となることから、燃焼設計の基礎データを得るための有用な情報が得られることが期待できる。併せてエマルジョン燃料においては液滴内での相分離過程の発生、過熱水の凝集や沸騰過程に関する情報は微細化された噴霧液滴の二次微粒化発生を予測するための基礎的知見となる。このような観点から、自由液滴については自由落下させた液滴の燃焼挙動¹⁵⁾や情報に射出した飛翔液滴を用いた燃焼挙動¹⁶⁾が検討されている。また加熱面を利用しライデンフロスト現象での蒸発、燃焼挙動については、傾斜加熱面における検討¹⁷⁾、加熱凹面における温度、圧力、相分離挙動に関する検討¹⁸⁾、および二次微粒化の分散粒子¹⁹⁾について検討されている。

懸垂線で固定された液滴では、液滴を熱電対先端に懸垂し液滴温度を計測した研究²⁰⁾、SiCファイバの交点に懸垂した高分子物質添加エマルジョン燃料液滴のマイクロ爆発発生についての検討²¹⁾が行われている。また石英線先端に懸垂したエマルジョン燃料の液滴燃焼時のマイクロ爆発発生を統計的見地から検討²²⁾するとともに、エマルジョン液滴内部の相分離がマイクロ爆発発生に大きく影響するという観点から、相分離観察と液滴温度測定²³⁾を行い、マイクロ爆発発生との関係が明らかにされている。また二次微粒化の強度について懸垂線をプローブとしたAE測定によりマイクロ爆発の強度を直接測定すること²⁴⁾を提案されている。

上記の一連の研究とともに、エマルジョン燃料においては二次微粒化による混合促進効果が期待できる一方で、水の蒸発による潜熱吸収は燃焼温度の低下を招く。これらの対策として、エマルジョン燃料の添加水分の一部をアルコールに置き換えることにより発生熱量の減少を縮小させることが期待できる。エタノールが可溶である混合燃料については従来より多くの検討がなされており、またエマルジョンのように不溶性でかつエタノールを混入させた燃料についても様々な検討が行われている。実機や噴霧については、燃焼特性、排ガス特性²⁵⁾²⁶⁾、熱発生率²⁷⁾、動物性油脂²⁸⁾の影響などが実機で調べられている。これらに加え、GTLエマルジョンにおいて軽負荷での燃焼安定性ととともに、低エミッションと低燃費を同時に満足できるとの結果²⁹⁾が示されている。また定容容器でのメタノール-植物油エマルジョン噴霧の排ガス特性³⁰⁾などが調べられている。また液滴燃焼においては従来の結果³¹⁾³²⁾から新規の検討結果³³⁾³⁶⁾などがある。特に近年では、Watanabeら³⁴⁾は二酸化炭素を

飽和含有させた油中水滴型エマルジョン液滴のマイクロ爆発について温度測定結果から検討している。また Suzuki らは、油中水滴型エマルジョンにおいて分散水滴の凝集過程を可視化し二次微粒化、特にパフィン発生への影響、特に液滴内の相分離の二次微粒化への影響については温度測定とモデル化も含め詳細な検討³⁷⁾が行われている。また液滴燃焼と噴霧燃焼との関連性については数値計算手法³⁸⁾を用いた検討に加え、実噴霧における二次微粒化を捉え単一液滴燃焼での微細化と比較する実験的検討³⁹⁾がなされている。これらの検討は、いずれも油中水滴型エマルジョンは実機利用に適しているという観点から実施されたものであり、水中油滴型エマルジョンの液滴燃焼における液滴内部現象についての検討やマイクロ爆発との関係については検討が不十分であり、かつ油中水滴型エマルジョンにおいて FAME またはアルコールを添加した場合の内部現象およびマイクロ爆発発生については検討がなされていないのが現状である。

エマルジョン燃料における二次微粒化現象は、いずれも乳化状態にある添加水分が過熱されて生ずる急激な沸騰現象に起因している。そこでの蒸気への相転移は気液界面からの蒸發現象のように単分子では進行しない。過熱度一定の蒸気泡が存在している場合を想定すると、その蒸気泡は、液体の表面張力によって収縮させられ、気泡が安定に存在するには蒸気と液体間で圧力差が必要である。この気液の圧力差と表面張力の関係は Laplace-Kelvin の式と呼ばれる次式で表される⁴⁰⁾。

$$r_e = \frac{2\sigma}{P_\infty - P_L} \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L} \quad (1.1)$$

ここで、 r_e は蒸気泡の臨界気泡半径、 σ 、 P 、 ρ はそれぞれ表面張力、圧力、密度を示し、添字 ∞ 、 L 、 V はそれぞれ雰囲気、液相、蒸気相を示している。この式からわかるように、過熱液体内に蒸気泡が存在するには、蒸気圧力が過熱度に対応した飽和圧力とすると、気泡が安定に存在するための臨界気泡径は有限値をとり、大気圧下における水の臨界気泡径を推算すると、過熱度が 20K から 100K の範囲で $2\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ 程度の値となる。

エマルジョン燃料における二次微粒化発生は、液滴中に分散した水分が過熱され、急激に沸騰することによって生じることから十分な量の過熱液体が高い過熱度まで過熱されている状況にあるといえる。このような状況においては、現象の発生は気泡核の発生によって支配されると考えられる。

現象を実験的に検討する場合、対象となる現象を確定現象と考えるか、不確定現象と考えるかによって、その取扱いは大きく異なる。乳化燃料においては燃料成分と添加水分とが分散層、連続層に混在し、純粋燃料や混合燃料の液滴に比べ、その構造は非常に複雑なものとなっている。またマイクロ爆発現象が発生するための熱供給は、液滴内の燃料成分が蒸発、燃焼することによって与えられており、燃料成分の蒸発に伴う物質移動や温度分布の変化も影響すると考えられる。現在のところ、このような乳化燃料中の微細な構造や燃焼における物質移動を十分に解析し、または制御しうる、解析手法、実験手法は見あたらない。よって本論文においては、マイクロ爆発現象の発生を不確定現象であるという認識のもとで統計的

見地から検討を行い、そのうえで現象に対してアプローチしていくという手法を採用する。

エマルジョン燃料における二次微粒化現象は、マイクロ爆発現象における偶発性や突発性などを考慮すると、蒸気泡核の発生が主現象発生のトリガ（引き金）として支配する現象と考えられる。このように、系の一部に破損が生じた場合に系全体が破壊するという現象を表現するモデルとして、最弱リンクモデル（Weakest link model）がある。系が多くの環によって構成されると考えられる場合、その系の破壊は、その構成要素の最弱環における破壊と一致するというモデルである。このモデルは、鎖モデル（Chain model）とも呼ばれ、1926年に繊維の強度に関して提案されたものである。本研究では、乳化燃料中に気泡核になりうる微小領域を想定し、その中のもっとも発泡しやすい部分に気泡核が発生することで、二次微粒化現象が生ずるというモデルを想定する場合の取り扱いの一手法として平均からはずれた、いわゆる分布の裾野を取り扱う統計理論に極値統計理論がある。極値統計理論は、1920年代から本格的に検討され始めたものであり、洪水の発生予測、もっとも寿命が短い部品の寿命が機械の寿命を支配する故障解析や材料の中に含まれる欠陥のうちもっとも弱い欠陥によって強度が決まるなど内部破損のうちもっとも早く発生したものにより巨視的破壊発生が生じるとする材料強度、保険分野などに応用されている。このような極値を記述する分布の中で、信頼性工学などで広く用いられている分布にワイブル分布がある⁴¹⁾。ワイブル分布は、1939年に Weibull によって最弱リンクモデルに関連して、材料の破壊強度分布形として提案されたものであり、確率変数として時間 t を用いることとすると、ワイブル分布の分布関数 $F(t)$ 、確率密度関数 $f(t)$ は次式で表される。

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^m\right] \quad (1.2)$$

$$f(t) = \frac{m}{\alpha} \left(\frac{t}{\alpha}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^m\right] \quad (1.3)$$

ここで m 、 α は形状母数（Shape parameter）、尺度母数（Scale parameter）と呼ばれるパラメータである。

信頼性解析の手法に基づいて、マイクロ爆発発生率 $J(t)$ を定義すれば、時刻 t までの残存している液滴のうちで引き続き単位時間内にマイクロ爆発が発生する割合として、次式で定義される。

$$J(t) = \frac{f(t)}{1-F(t)} \quad (1.4)$$

ここで $J(t)$ は、確率過程論的に考えれば、液滴の存在状態と破壊状態の2状態確率過程における遷移確率を表すものとなる。

上式から、 $J(t)$ は m 、 α を用いて次式で表される。また、ワイブル分布の平均値 μ は下式により求められる。

$$J(t) = \frac{mt^{m-1}}{\alpha^m} \quad (1.5)$$

$$\mu = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (1.6)$$

ここで、 μ : 平均値, m : 形状母数, α : 尺度母数, Γ : ガンマ関数である.

式 (1.6) からわかるように, m の値 ($m < 1$, $m = 1$, $m > 1$) によって $J(t)$ は異なった変化を示す. この $J(t)$ の変化はワイブル分布の分布形に大きく影響しており, それらは次の 3 形式に分類されており, 本論文ではそれらを援用して, 以下のように分類する.

(1) 要因内在型 (Early factor type, (初期故障型, Early failure type) ; $m < 1$)

$J(t)$ は時間の経過とともに減少する. 観測時間初期 ($t=0$) に潜在的な現象発生要因が内在している場合に対応し, 時間の経過とともに現象の発生は急激に現象する.

(2) 偶発発生型 (Chance factor type, (偶発故障型, Chance failure type) ; $m = 1$)

$J(t)$ は一定で, 時間経過によって変化しない. 現象の発生が偶発的要因に起因している場合に対応している. この場合, 時間原点を移動してもその分布形は変化しない.

(3) 要因増加型 (Multiplicative factor type, (摩耗故障型, Wear out type) ; $m > 1$)

$J(t)$ は時間の経過とともに増大する. 現象の発生要因が時間とともに発生または増加する場合に対応する.

マイクロ爆発などの二次微粒化は液滴の燃焼過程で発生する現象である. この場合, 系の温度は変化し, かつ乳化状態, 系の体積も時間とともに変化する, 非常に複雑な要因の組み合わせられた現象といえる. これらの諸条件を包括的に取り扱うためには, 前述のように幅広い範囲に適用できる分布を採用することが必要である. 本研究においては, 乳化燃料のマイクロ爆発現象発生について, 最弱リンクモデルを想定し, その待ち時間分布をワイブル分布によって検討することとする. また本論文では, この母集団およびパラメータの推定には一般的によく用いられている確率紙を用いることとし, ミクロ爆発発生分布のワイブル分布への適合性, および尺度母数, 形状母数の推定はワイブル確率紙を用いて行う⁴²⁾.

1.3 本研究の目的

バイオエタノール, バイオディーゼル燃料の利用は地球温暖化対策として打ち出されているものの一環であるが, ETBE, GTL など新燃料は多様であり, それらの燃焼特性および生物影響性についての十分な知見が得られていないまま先行している感が否めない. 一方で過去 50 年間の人類の発展は化石燃料特に石油に依存してきた歴史があり, 資源確保, 生産, 流通までのあらゆる社会基盤が石油系燃料を対象として構築されている. 今後, 新燃料の利用は, 既存の石油系燃料への添加物として展開し, 社会基盤を対応させながら強化, 増強させていく方向性が妥当な現状にある. そこで有効になるのが, 単なる二酸化炭素排出低減化だけでなく, その混入を利用した燃焼性の改善であり, 燃料の多成分化による燃焼制御である. それら燃料成分の制御に基づく燃焼制御技術のひとつに, 燃料に水を混入させたエマルジョン燃料がある. エマルジョン燃料は石油系燃料に水を混入させて窒素酸化物やすすの排出を抑制するための燃焼制御技術の一つであり, 燃焼効率向上, 窒素酸化物発生・す

す生成の抑制に効果が期待できることは周知のとおりである。

本研究の目的は、エマルジョンと同様な視点からバイオ燃料成分であるエタノール、FAME を混入させた場合の影響を明らかにすることによって、バイオ燃料のより有効で妥当な利用法についての基礎的知見を明らかにすることである。

上記を実現するため、本論文では、第 2 章から第 5 章を以下のとおりの構成とする。表 1.1 に本論文で供試した燃料構成の一覧を示す。ここでは、従来より検討が行われてきた炭化水素/水エマルジョンをベースとして、添加水分の一部をエタノールに代替した場合、およびベース燃料の一部を BDF の主成分である OME に代替した場合、およびその両者について検討を行っている。第 2 章は、炭化水素/水エマルジョンにエタノールを混入させた場合の液滴燃焼時の二次微粒化発生について検討を行っている。マイクロ爆発発生までの待ち時間を計測し、マイクロ爆発発生までの待ち時間を統計的見地から検討した。併せて懸垂線をプローブとした Acoustic Emission (以後、AE) 計測によりマイクロ爆発発生の強度の測定を行うとともに、液滴温度測定を行い、マイクロ爆発強度との関係について検討する。マイクロ爆発の前現象である相分離について液滴燃焼過程およびガラス細管内での加熱過程を検討し、エタノール成分のエマルジョン相分離に対する影響を調べマイクロ爆発発生待ち時間との関係を明らかにする。第 3 章は、植物油から生成されるバイオディーゼル燃料に着目し、BDF の主成分である OME を混入させたエマルジョン燃料に対して液滴燃焼時の二次微粒化発生を検討し、これらの添加成分が二次微粒化発生に及ぼす影響を明らかにする。第 4 は総合考察として、前 2 章で検討した水分相へのエタノール混入、燃料相への OME 混入の影響の両者におけるマイクロ爆発発生率を検討し、燃料設計への指針を考察する。第 5 章は結論であり、第 2 章から第 4 章で得られた知見を総括するとともに、今後の展望を示す。

表 1.1 供試燃料の燃料構成

ベース燃料			添加剤		
n-ヘキサデカン $C_{\text{Hexadecane}}$	FAME C_{FAME}	OME C_{OME}	エタノール C_e	水 C_w	界面活性剤 C_s
0.70	0.00	0.00	0.00	0.27	0.03
0.70	0.00	0.00	0.03	0.24	
0.70	0.00	0.00	0.05	0.22	
0.70	0.00	0.00	0.08	0.19	
0.87	0.00	0.00	0.00	0.10	
0.77	0.00	0.00	0.00	0.20	
0.67	0.00	0.00	0.00	0.30	
0.00	0.87	0.00	0.00	0.10	
0.00	0.77	0.00	0.00	0.20	
0.00	0.67	0.00	0.00	0.30	
0.15	0.00	0.67	0.00	0.15	
0.10	0.00	0.67	0.00	0.20	
0.05	0.00	0.67	0.00	0.25	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.60	0.00	0.10	0.00	0.27	
0.40	0.00	0.30	0.00	0.27	
0.20	0.00	0.50	0.00	0.27	
0.00	0.00	0.70	0.00	0.27	
0.60	0.00	0.10	0.10	0.17	
0.40	0.00	0.30	0.10	0.17	
0.20	0.00	0.50	0.10	0.17	
0.00	0.00	0.87	0.00	0.10	
0.00	0.00	0.77	0.00	0.20	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	

(体積割合)

第2章 n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料の二次微粒化に及ぼす

エタノール添加の影響

2.1 緒言

燃料設計においては化学反応の観点から燃焼改善を目指すことが一般的である。一方で低沸燃料を混入させた混合燃料や水を混入させたエマルジョン燃料の噴霧燃焼では二次微粒化現象が観察される。二次微粒化は、噴霧により微細化された液滴内部において低沸点成分が過熱されて突沸し、母液滴を崩壊させる再微粒化現象であり、マイクロ爆発、パフィンングと呼ばれる形態が確認されている。二次微粒化の発生は燃焼場の混合を促進するとともに、水の蒸発による潜熱吸収により火炎温度が低下するなど、燃焼場に物理的な効果を及ぼし、その結果として、未燃炭化水素や窒素酸化物の排出低減に有効であることが本研究の根底となる。

燃料液滴直径が数 μm から数十 μm という微細な噴霧液滴での二次微粒化では、液滴内に存在する添加水の液滴数は限定される。そのため、噴霧液滴を想定した単一液滴燃焼での二次微粒化においても同様な状況を作り出したうえでの実験が必要と考えられる。そこで、界面活性剤の曇点が水分相の沸点より十分に低いことを利用し、水分相を連続相としたエマルジョン燃料を用いることにより、加熱開始後で二次微粒化発生前に水分相を分離させて、液滴内に二次液滴の形式で水液滴を存在させる手法を用いた二次微粒化特性の検討が行われてきた。

エマルジョン燃料においては二次微粒化により混合促進効果が期待できる一方で、水の蒸発による潜熱吸収は燃焼温度の低下を招く。これらの対策として、エマルジョン燃料の添加水分の一部をアルコールに置き換えることにより発生熱量の減少を縮小させることが期待できる。アルコールが可溶である混合燃料については一般的に販売されている自動車用ガソリンへの混合など既に実用化されていることもあり、多くの検討がなされている。

しかしながら、エマルジョン燃料の水分の一部をアルコールに置換して液滴燃焼を行い二次微粒化の観察を行った研究はなく、本章ではこの点を調査する。ベース燃料には n-ヘキサデカンを用い、第三成分としてエタノールを添加する。実験装置は単一の液滴を燃焼させて行う液滴燃焼実験とし、液滴への点火からマイクロ爆発発生までの待ち時間を統計的見地から検討する。また、実験装置に AE 計測系を追加してエタノールを添加することによってマイクロ爆発発生エネルギーがどのように変化するか測定を行った。

併せて供試燃料へエタノールを添加することでエマルジョン燃料の液滴燃焼過程における相分離を実験的に検討する。ガラス懸垂線に付着させたエマルジョン燃料では液滴直径が小さいため、対応としてガラス細管内部に供試燃料を満たし加熱するガラス細管加熱実験にて同様に画像ならびに温度変化から相分離の観察を行なう。

2.2 実験装置および方法

2.2.1 単一液滴燃焼実験装置

液滴燃焼実験装置を図 2.1 に示す。燃焼実験装置は、懸垂線が取り付けられている測定部およびその支持部から構成される。懸垂線には液滴を保持するために先端を直径約 250 μm の球形に加工した直径 150 μm の石英線を用いた。懸垂線は直径 100 mm、厚さ 5 mm の黄銅製円盤の中心位置に鉛直に固定する。黄銅製円盤は、下部支持台より垂直に立てられた先端角 30° の位置決めピンにより 3 点支持で水平位置に設置した。可視化系は、高速度ビデオカメラおよび光源で構成されている。高速度ビデオカメラにはフォトロン社製 FASTCAM-512 PCI を用いた。高速度ビデオカメラは液滴および液滴内部の沸騰挙動を拡大撮影により可視化することを目的としたものであり、撮影速度は 500 fps とした。光源装置は高速度カメラの反対面に設置し、ビデオカメラは高速度カメラに対して垂直に配置することとした。懸垂液滴の点火方式はボタン炎点火方式を用い、液滴全体を瞬時に加熱する。その後退避させた。さらに、併せて直径 25 μm の R 型熱電対を用いて、燃焼液滴の温度測定をサンプリングレート 1ms で測定し記録した。

実験条件は室温、大気圧下、静止空气中、通常重力下において行った。マイクロシリンジによって所定の体積の供試燃料を懸垂線の先端に付着させ、初期液滴直径 d_0 は 1.1mm および 1.3 mm とした。付着させた燃料液滴を小ボタン炎によって瞬時に点火し、すぐに退避させ、二次微粒化現象を含む燃焼過程の様子を高速度ビデオカメラにて記録した。実験は各燃料において 30 個以上の液滴について実験を行い、データとしてまとめた。液滴直径は液滴の形状が回転楕円体であると仮定し、可視化の結果から液滴の輪郭を用いて短径 a および長径 b を測定し、以下の式(2.1)によって体積が等価な球の直径を算出し液滴直径とした。

$$d = \sqrt[3]{(a^2 b)} \quad (2.1)$$

(d : 相当液滴直径, a : 液滴短径, b : 液滴長径)

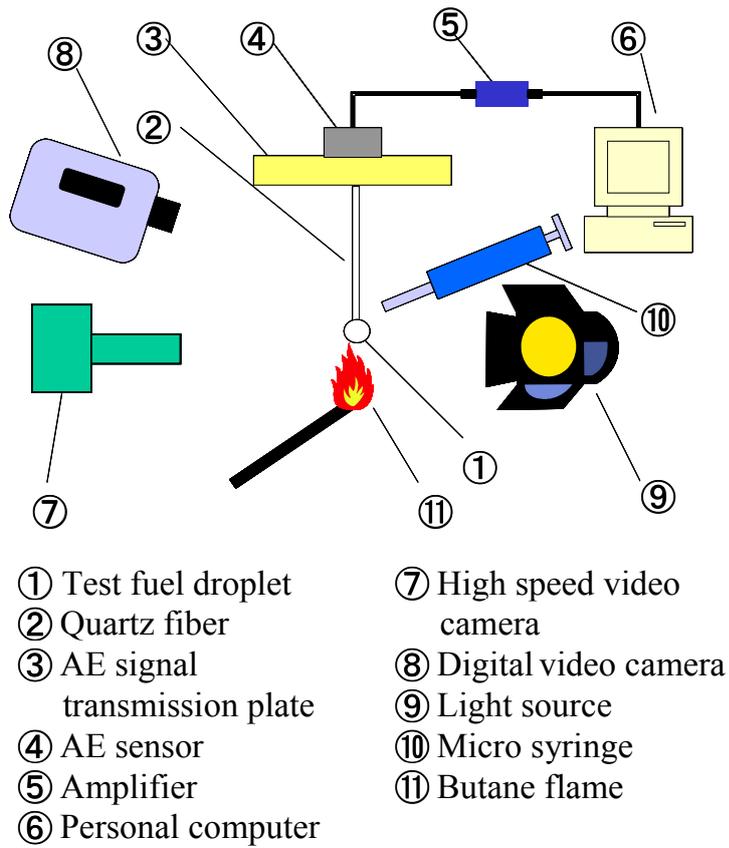


图 2.1 单一液滴燃烧实验装置概要

2.2.2 ガラス細管加熱実験装置

相分離計測のためのオイルバスによるガラス細管加熱実験の概略を示す。ガラス細管加熱装置の概略図を図 2.2 に、実際に用いた細管部の詳細写真を図 2.3 に示す。実験装置は測定部および加熱部より構成される。測定部にはガラス管 3 本及びベークライト板とアクリル板を用いて作成した可視化系をクランプにて固定した。加熱媒体には信越シリコン社製 KF-96L-1.5CS を用いた、3 本のガラス管のうち中央のガラス管内には直径 50 μm の K 型熱電対を温度測定のために設置し、加熱媒体の温度測定には坂口電機製 T-35 型 シース熱電対を用い、データロガーは GRAPHTEC 製 GL220 を使用した。

撮影系は汎用のデジタルスチルカメラ (Nikon 製 V2) ヘマクロレンズを取り付け、LED 光源を用いて行った。デジタルスチルカメラおよび LED 光源はガラス管に対して上面に設置し、ガラス管内部へ封入した試料の相分離および蒸気泡発生を観察記録した。

加熱媒体の温度制御には東邦電子株式会社製パールサーモ TP-673 を用いた。事前実験により加熱媒体の温度変動は $\pm 1\text{K}$ 以内であることを確認している。

実験はガラス細管内に供試燃料を満たし、細管全体を 443K に設定した加熱媒体に浸すことで実施した。このとき撮影系にて供試燃料の変化を撮影するとともに熱電対によって供試燃料の温度変化を記録した。

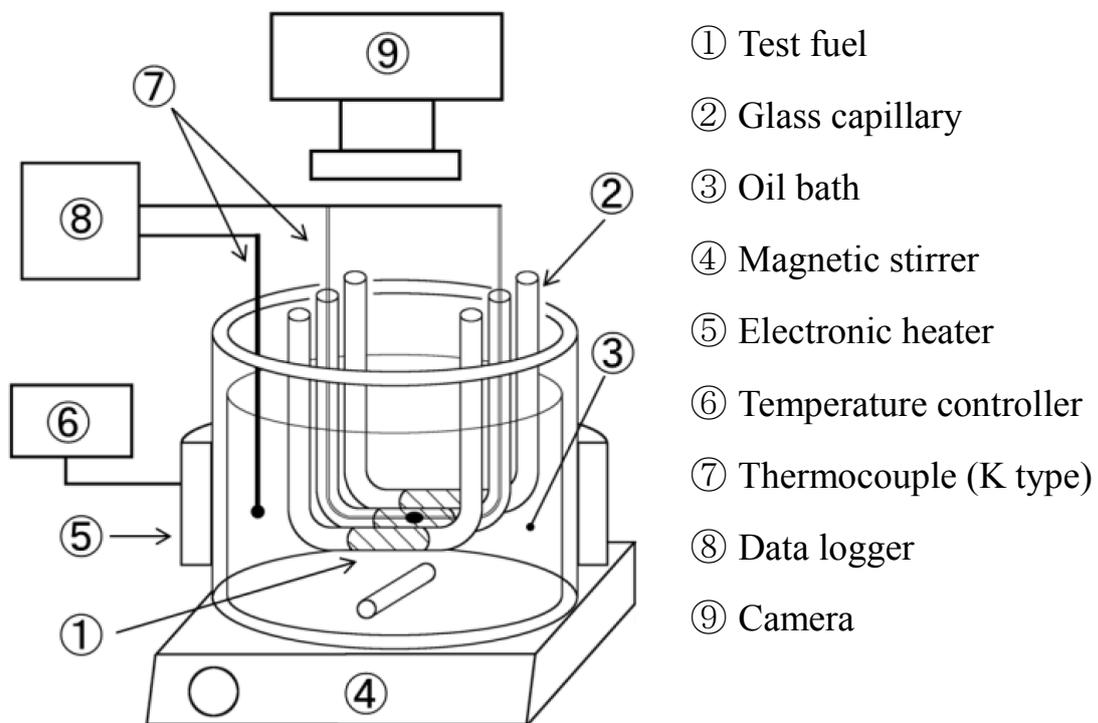


図 2.2 ガラス細管加熱実験装置概要

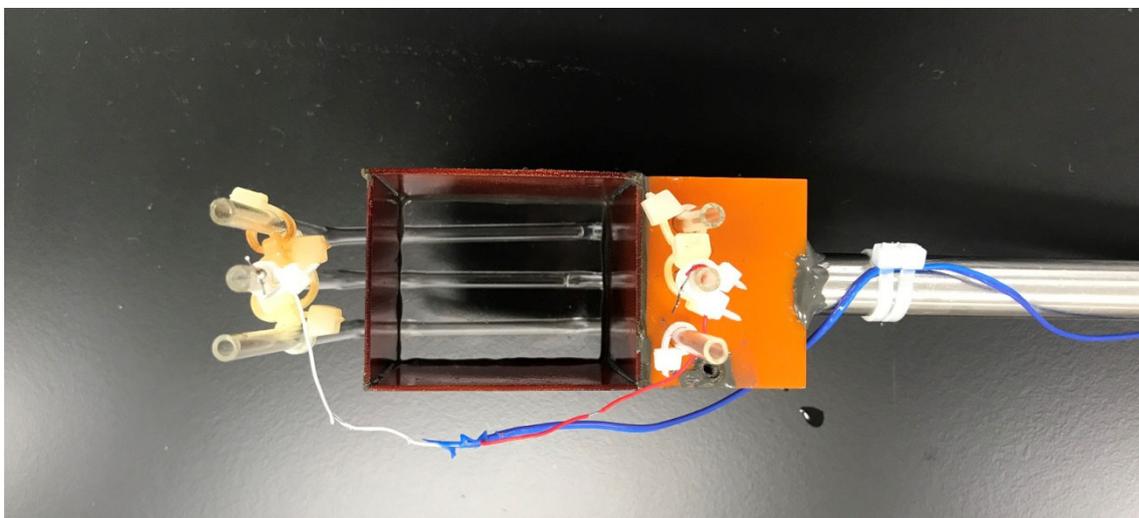


図 2.3 ガラス細管加熱実験装置 細管部詳細

2.3 供試燃料

本実験で用いた供試燃料を表 2.1 に示す。なお、表には本論文にて用いたすべての供試燃料が示されており、本章にて用いた供試燃料を太枠線にて表示してある。本章では n -ヘキサデカンに対するエタノール添加の影響を調査することが主目的であるためベース燃料は n -ヘキサデカンに限定する。

供試燃料はベース燃料、純水、乳化剤である界面活性剤および添加成分を所定の体積割合で混合し、マグネチックスターラを用いて攪拌を行い調製した。なお、乳化剤にはポリオキシエチレンアルキルエーテル(エマルゲン LS-110, 花王(株), HLB = 1.34, 以後 Surfactant A と略記)を用いた。本実験で使用する Surfactant A の HLB の値は 13.4 であるため、水中油滴 (O/W)型エマルジョンとなることが予測される。なお、使用した供試燃料において、Surfactant A の体積割合は $C_s=0.03$ である。調製後のエマルジョン燃料は、攪拌子およびマグネチックスターラを用いて攪拌させ続けた。

図 2.4 にエタノール含有率 $C_e=0.03$ のエマルジョン燃料の顕微鏡写真を示す。なお写真に使用した試料は少量の水性インクで着色するとともに、写真の輝度、コントラストは調整されている。添加水の連続相に、体積割合 0.7 のベース燃料が分散相として存在する水中油滴型の乳化形式であることが確認できる。写真中の丸く分散している成分が n -ヘキサデカンである。全体的に液滴が分散していることから十分混合された均一な乳化状態であることがわかる。エタノールを添加していないエマルジョンにおいても図 2.4 とほぼ同様な構造であることを確認した。これらの供試燃料では $C_e=0.08$ の場合を除き 3 日以上静置したのちにも明確な油水分離は見られないことから安定したエマルジョンが得られているといえる。溶存ガスによる影響を減ずるために、実験直前に約 6 kPa で脱気処理を行うとともに、マグネチックスターラで攪拌して実験に供した。

表 2.1 供試燃料

ベース燃料			添加剤		
n-ヘキサデカン $C_{\text{Hexadecane}}$	FAME C_{FAME}	OME C_{OME}	エタノール C_e	水 C_w	界面活性剤 C_s
0.70	0.00	0.00	0.00	0.27	
0.70	0.00	0.00	0.03	0.24	
0.70	0.00	0.00	0.05	0.22	
0.70	0.00	0.00	0.08	0.19	
0.87	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03
0.77	0.00	0.00	0.00	0.20	
0.67	0.00	0.00	0.00	0.30	
0.00	0.87	0.00	0.00	0.10	
0.00	0.77	0.00	0.00	0.20	
0.00	0.67	0.00	0.00	0.30	
0.15	0.00	0.67	0.00	0.15	
0.10	0.00	0.67	0.00	0.20	
0.05	0.00	0.67	0.00	0.25	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.60	0.00	0.10	0.00	0.27	
0.40	0.00	0.30	0.00	0.27	
0.20	0.00	0.50	0.00	0.27	
0.00	0.00	0.70	0.00	0.27	
0.60	0.00	0.10	0.10	0.17	
0.40	0.00	0.30	0.10	0.17	
0.20	0.00	0.50	0.10	0.17	
0.00	0.00	0.87	0.00	0.10	
0.00	0.00	0.77	0.00	0.20	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	

(体積割合)

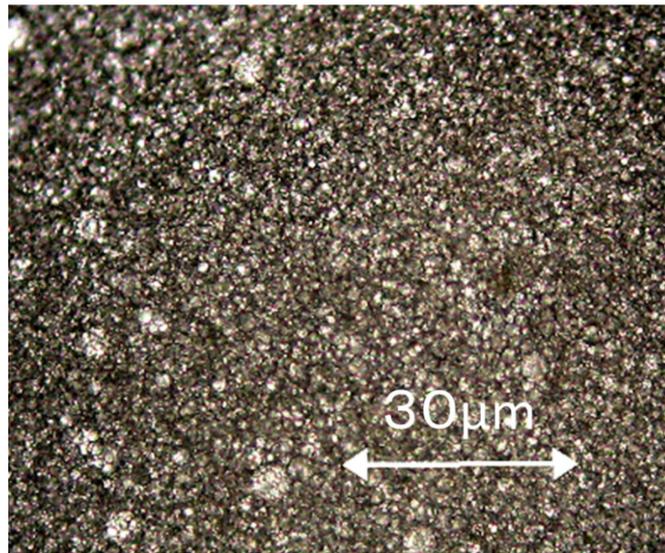


図 2.4 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン顕微鏡写真 ($C_e=0.03$)

2.4 実験結果および考察

2.4.1 単一液滴燃焼実験

2.4.1.1 液滴燃焼の様相

図 2.5 はエタノール含有率 $C_e=0.03$ の供試燃料の液滴燃焼実験の高速度撮影結果の一例である。初期液滴直径は $d_0=1.1\text{mm}$ であり、撮影速度は 500 fps である。背景光によって液滴輪郭が撮影され、火炎は撮影されていない。図 2.5 (a)はマイクロ爆発発生によって液滴が消散した直後の結果であり、1 コマ前では母液滴の存在が確認でき、その後のコマでは消散した液滴の痕跡が認められる。図 2.5 (b)はパフィンク発生時の結果である。液滴左方に飛び出した小液滴が確認できるとともに、母液滴の表面の揺動も確認できる。これらのマイクロ爆発、パフィンクの様相はエタノールを添加していないエマルジョン液滴の場合と差異はない。なおパフィンクと揺動発生に伴い液滴が落下した場合は実験結果から除外している。

図 2.6 に供試燃料の液滴燃焼時の直径変化を示す。横軸は点火を起点とした時間 t_b 、縦軸は液滴直径 d の 2 乗値であり、両者とも初期液滴直径 d_0 の 2 乗値で規格化されている。図から、初期液滴直径を変化させた場合、およびエタノールを含有させた場合のいずれの場合においても、時間経過とともに液滴直径がほぼ直線的に減少していることがわかる。また、その傾きについても、各条件において大きな差異は見られない。ここで直線からのずれはパフィンク発生による液滴形状の変化によるものである。類似の供試燃料では燃焼過程早期に発生する相分離によって添加水分が液滴内部で凝集し、炭化水素成分のみが蒸発することが確認されている。本報においても同様な相分離現象が観察されており、その結果としてエタノール含有率によらず燃焼速度定数は一定となったものと考えられる。

微小重力環境下における液滴燃焼時のマイクロ爆発発生を検討した結果、マイクロ爆発発生前に相分離開始、完了したのち、マイクロ爆発発生が生じることを示した²³⁾。ここでは微小重力下であることから粘性変化の影響を受けず、液滴は懸垂線で移動しないこと、かつ約 10 s という微小重力時間での実験であることから、初期液滴直径 2.5 mm のエマルジョン液滴の液滴中心での温度測定を行った結果、相分離は 337 K で開始し、402 K で終了していることが報告されている。本実験において使用した界面活性剤は同一ではないものの同様な現象が発生することが予想される。

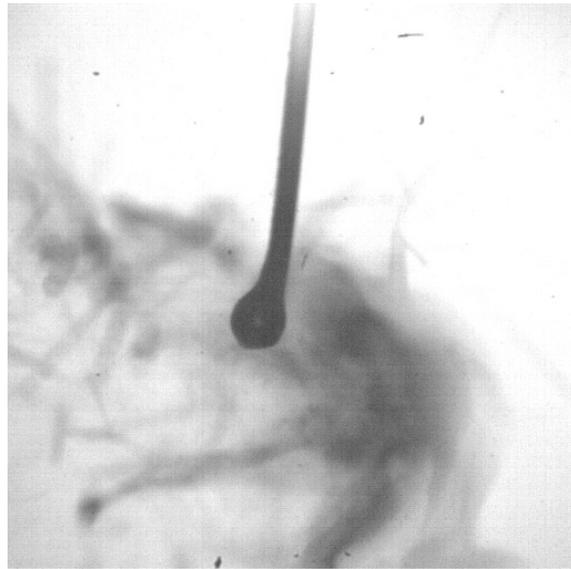
図 2.7 にエマルジョン燃料液滴の燃焼過程における液滴温度の測定結果を示す。測定は線径 25 μm の R 型熱電対を液滴の中心付近に挿入して行った。サンプリング間隔は 1 ms である。ここで横軸は 323 K を起点とした時間であり、縦軸は液滴温度である。図にはそれぞれ 3 個の液滴の測定結果が示されており、いずれもマイクロ爆発により液滴は消散したものである。 $d_0=1.1\text{mm}$ 、 1.3mm についてマイクロ爆発発生を二重三角、二重丸で示している。図から液滴温度は初期に急激に上昇し、その後上昇割合は減少し、ゆっくりと上昇する。初期の温度上昇割合は液滴直径 $d_0=1.3\text{mm}$ の場合に小さい傾向が見られる。またマイクロ爆発発生前には液滴温度が変動しており、パフィンクによる効果である。マイクロ爆発発

生後は温度が急激に上昇しており熱電対が火炎と直接接触したためと考えられる。その上昇が小さいものも見受けられ、液滴消散によって火炎自体も吹き飛ばされた場合に相当する。

2.4.1.2 ミクロ爆発発生待ち時間分布

図 2.8 に点火からミクロ爆発発生までの待ち時間の分布関数に対するエタノール添加の影響を示す。図は初期液滴直径 $d_0=1.1\text{ mm}$ の場合であり、横軸は点火を起点としたミクロ爆発発生までの待ち時間 τ_t 、縦軸はミクロ爆発発生時の分布関数 F である。ミクロ爆発発生時の分布関数はエタノール含有率の増加に伴い右方に移動し、待ち時間は長くなる傾向がある。しかしながら $C_e=0.08$ は $C_e=0.05$ よりも左方に位置する。すなわちエタノール含有率の増加とともに待ち時間は長くなり、 $C_e=0.05$ 以上では再び短くなる傾向があることがわかる。図においてエタノール添加エマルジョン液滴のミクロ爆発発生時の待ち時間が長くなった要因としてミクロ爆発発生前に生じる液滴内部での相分離開始温度が高くなったことに起因したものであると考えられる。

図 2.9 に $d_0=1.3\text{ mm}$ の場合のミクロ爆発発生までの待ち時間の分布関数を示す。図の横軸および縦軸は図 2.8 と同じである。図より分布関数の起点は $d_0=1.1\text{ mm}$ の場合に比べ右方に移動する。一方で分布関数の分布範囲も $d_0=1.1\text{ mm}$ の場合に比べ広い範囲に分布する傾向がある。図 2.7 に示した温度測定結果より、 $d_0=1.1\text{ mm}$ に比べ $d_0=1.3\text{ mm}$ の場合の液滴温度上昇が遅いことから、ミクロ爆発発生時の待ち時間が長くなったことが要因と考えられる。 $d_0=1.1\text{ mm}$ ではエタノール添加の場合に待ち時間が長くなる傾向があったが、 $d_0=1.3\text{ mm}$ でも同様である。一方でその影響は $d_0=1.1\text{ mm}$ に比して顕著ではない。待ち時間が長くなることに対して相分離の影響が小さくなった可能性があるものの、今後の検討課題といえる。



(a) ミクロ爆発発生直後



(b) パフイング

図 2.5 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴燃焼時の
二次微粒化現象 ($C_e=0.03$)

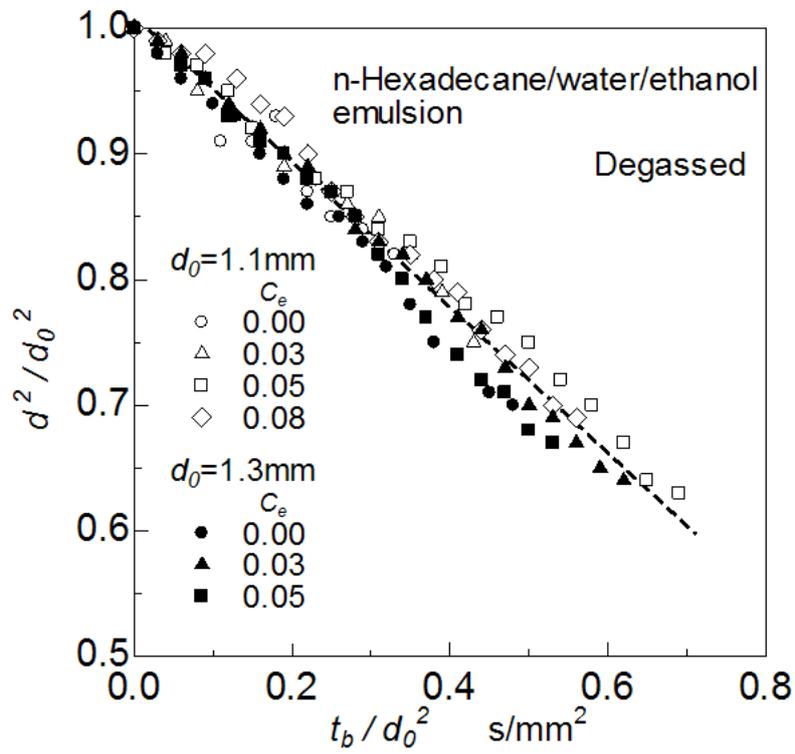


図 2.6 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョンの液滴直径 2 乗値の経時変化

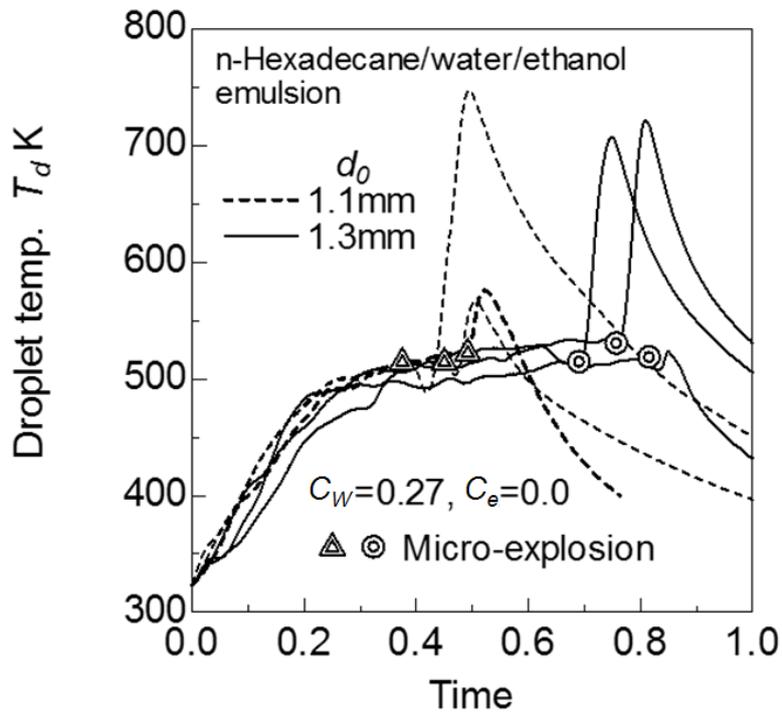


図 2.7 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴燃焼時の液滴温度測定結果

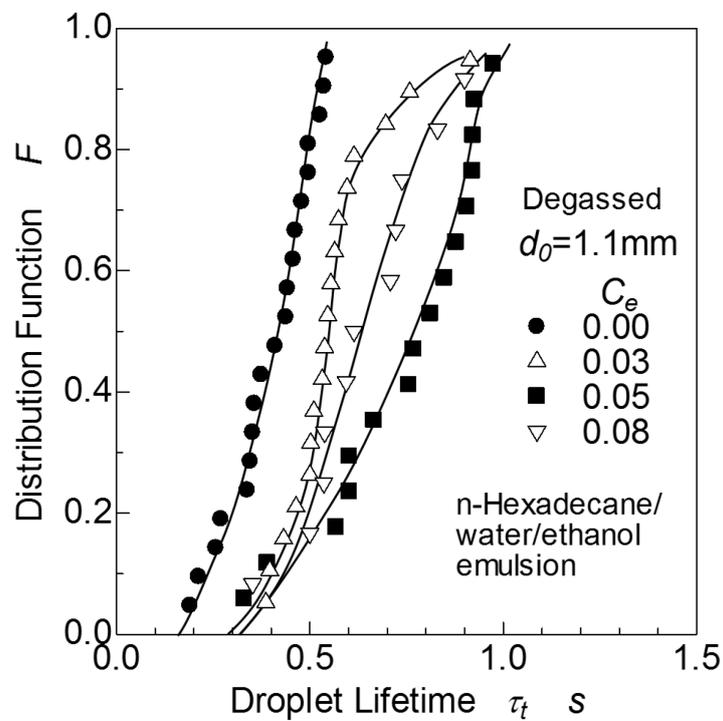


図 2.8 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生待ち時間の分布関数 ($d_0=1.1\text{mm}$)

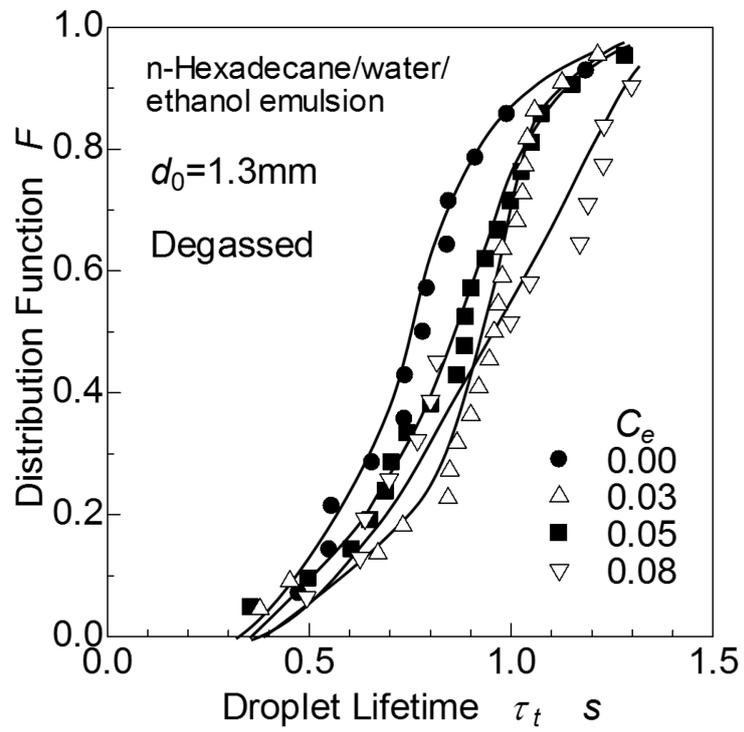


図 2.9 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴における
マイクロ爆発発生待ち時間の分布関数 ($d_0=1.3\text{mm}$)

エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生の待ち時間は、室温状態から加熱されて液滴内部の水が沸点より高い過熱状態になるまでの時間と過熱度の高い状態において液滴を崩壊させるような蒸気泡が発生するまでの時間で構成されると考えられる。すなわちマイクロ爆発発生までの待ち時間は式 (2.2) で定義される。

$$\tau_t = \tau_0 + \tau_w \quad (2.2)$$

ここで τ_t , τ_0 は、それぞれ点火からマイクロ爆発発生までの待ち時間および最小待ち時間であり、 τ_w は τ_0 を起点としたマイクロ爆発発生の待ち時間である。本報では、最小待ち時間はマイクロ爆発発生の分布関数と横軸との交点を用いることとした。また、エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生の待ち時間分布はワイブル分布で整理できることが知られている。ここでも同様に式 (2.2) の τ_w についてワイブル分布を用いて統計的に検討した。

図 2.10 は図 2.8 のマイクロ爆発発生の待ち時間分布をワイブルプロット上に示したものである。横軸はマイクロ爆発発生までの待ち時間 τ_w 、縦軸は待ち時間の分布関数 F である。ここで最小待ち時間 τ_0 は図 2.8 に示したそれぞれの条件における分布関数の横軸との交点を用いた。図より、いずれの条件においても待ち時間分布はほぼ直線とみなすことができ、エタノール添加エマルジョン燃料のマイクロ爆発発生の待ち時間分布はワイブル分布で近似できることがわかる。図中には待ち時間分布を近似した直線が示されている。いずれの条件においても待ち時間分布は直線で近似でき、かつ直線の傾きはほぼ同じである。図中の直線の傾きは 2.0 であり、マイクロ爆発発生待ち時間分布は形状母数 $m = 2.0$ のワイブル分布で近似できるといえる。形状母数 m が 2.0 の場合、式 (1.5) よりマイクロ爆発発生率は待ち時間とともに直線的に増加する。この結果は温度上昇に伴ってマイクロ爆発発生率が増加したものと推察できる。

図 2.11 は、図 2.9 に示した $d_0 = 1.3 \text{ mm}$ の場合の待ち時間分布をワイブルプロット上に示したものであり、横軸、縦軸、最小待ち時間の取扱いは前図と同じである。図から、 $C_e = 0.0$ の場合については直線で近似でき、その傾きは $d_0 = 1.1 \text{ mm}$ の場合と同じで $m = 2.0$ である。 $C_e = 0.03, 0.05, 0.08$ についても前図と同様に $C_e = 0.0$ よりも右方に位置している。いずれも $m = 2.0$ で近似した場合の近似直線を図中に示している。 $C_e = 0.03, 0.05$ においては、同一の直線で近似できる。 $C_e = 0.08$ は左方に位置するもののその差異は大きくない。エタノール添加をした場合のエマルジョンでは $m = 2.0$ の直線からのばらつきが大きくなる傾向がみられる。これらはエタノール添加が蒸気泡発生に影響している可能性を示唆するものと考えられる。今後、蒸気泡発生について検討することによりエタノール添加によるマイクロ爆発発生待ち時間への影響を解明できるものと思われる。

図 2.10 および図 2.11 で示したワイブルプロットの形状母数 m の妥当性について算出した、残差 R の 2 乗値の合計をデータ数で規格化し示したものが図 2.12、図 2.13 および図 2.14 である。縦軸は $\sum R^2/n$ であらわされ、ワイブルプロットにおける直線近似は以下の通りである。

$$Y - Y_c = m(X - X_c) \quad (2.3)$$

ここで,

$$X = \ln(\tau_w) \quad (2.4)$$

$$Y = \ln[\ln\{1/(1 - F)\}] \quad (2.5)$$

図 2.12 は $d_0=1.1$ mm, 図 2.13 は $d_0=1.3$ mm についてそれぞれエタノール含有率 C_e = 0.00, 0.03, 0.05, 0.08 で変化させた場合の結果である. 形状母数 m は 0.2 ずつ増減させ $m = 1.0$ から 3.0 において検討を行っている. 図 2.14 は d_0 ごとに平均化した結果を示したグラフである. 図 2.14 より形状母数 $m=2.0$ がもっと残差が少なくなり妥当であることが読み取れる.

図 2.15 にエタノール含有率とワイブル分布におけるマイクロ爆発発生の平均待ち時間 μ_w の関係を示す. 横軸はエタノール含有率 C_e であり, 縦軸は図 2.10 および図 2.11 の図中で近似した直線の m , α を用いて式(1.6)から決定されたワイブル分布での平均待ち時間 μ_w である. 図より $d_0=1.1$ mm, 1.3 mm の両者ともに, エタノールの添加により μ_w は長くなり, C_e が高い領域では減少する傾向があることがわかる. 図 2.16 に点火からマイクロ爆発発生までの平均待ち時間とエタノール含有率の関係を示す. ここで点火からマイクロ爆発発生までの平均待ち時間 μ_t はワイブル分布における平均待ち時間 μ_w にそれぞれの最小待ち時間 τ_0 を加えたものとして次式で定義した.

$$\mu_t = \mu_w + \tau_0 \quad (2.6)$$

図から μ_t はエタノールの添加により長くなり, C_e の高い領域で減少する傾向がある. また $d_0=1.1$ mm ではその増加傾向が μ_w の場合よりも顕著であるのに対し, $d_0=1.3$ mm の場合にはエタノール含有の影響は大きくないことがわかる. これらの結果におけるエタノール含有率の高い領域での減少傾向の発生要因についてはさらなる詳細な検討が必要であると考えられる.

2.4.1.3 ミクロ爆発発生の AE 計測

図 2.17 に供試燃料の燃焼過程における AE 計測結果の一例を示す. 横軸は点火からの経過時間 t_b であり, 縦軸は AE 信号の電圧値 E_{AE} である. 点火時に計測される供試燃料の懸垂線先端への滴下の信号は除去している. $t_b = 0.27$ s に小さな信号が見受けられる. これを高速撮影の結果と照合した結果, パフィンク発生に対応した信号であり, その後も液滴燃焼は継続している. $t_b = 0.48$ s に見られる大きな電圧変化はマイクロ爆発発生に対応した信号であり, 液滴は消散し, その後液滴は存在しない.

AE 信号におけるピーク電圧は破壊エネルギーに対応することから, ミクロ爆発強度についてピーク電圧を用いて検討を行った. 図 2.18 に $d_0=1.1$ mm の場合についてマイクロ爆発発生の AE 信号のピーク電圧の分布を示す. 横軸は点火からマイクロ爆発発生までの待ち時間 τ_t , 縦軸はマイクロ爆発発生の AE 信号のピーク電圧 E_p である. 図から待ち時間が長くな

るに従いピーク電圧は大きくなる傾向があることがわかる。 $C_e=0.00$ において E_p は 0.17 V から 1.7 V の範囲に分布している。 $C_e=0.03, 0.05, 0.08$ ではそれぞれ 0.4 V から 2.9 V, 0.5 V から 3.2 V, 0.7 V から 1.9 V の範囲であった。 $d_0=1.3$ mm の場合は、 $d_0=1.1$ mm の場合と分布範囲はほぼ同じであり、かつ待ち時間とともにピーク電圧が大きくなる傾向も同様であった。一方でピーク電圧の小さい値のものが少なくなる傾向が見られた。

図 2.19 にピーク電圧の平均値に対するエタノール含有率の影響を示す。縦軸はマイクロ爆発発生時の AE 信号のピーク電圧の算術平均値 E_{pm} であり、横軸はエタノール含有率である。図から $d_0=1.1$ mm における $C_e=0.0$ の場合を除くと E_{pm} は大きく変化をしていないことがわかる。AE 計測によって測定されたピーク電圧はマイクロ爆発の発生エネルギーを示すと考えられる。エマルジョン液滴のマイクロ爆発現象では液滴内部に凝集した水またはエタノール水溶液の過熱が発生要因である。そこでは、過熱水の中での、初気泡発生と初気泡の蒸気面へ過熱度に応じた蒸気圧で過熱水が蒸発することにより液滴の崩壊が引き起こされる。ここでの AE 計測では、液滴に接する懸垂線をプローブとして用いることにより直接的にマイクロ爆発およびその前現象としての蒸気泡発生を検討できる。一方で、蒸気泡発生以降の液滴の崩壊過程では液滴が懸垂線から離脱するため感度を有していない。すなわち、AE 信号のピーク電圧はマイクロ爆発における初期の蒸気泡発生エネルギーに相当するものであると考えられる。このことより、図 2.19 において $d_0=1.1$ mm, 1.3 mm で差異がないことから、初期の蒸気泡発生についてはほぼ同じ過熱度条件で発生していることがわかる。一方でエタノール添加は待ち時間には大きく影響していないものの、待ち時間分布はワイブル分布の直線より外れる傾向を示しており、蒸気泡発生には明らかに影響している。その要因としてはエタノールの過熱限界、エマルジョン相界面での気泡核生成などが考えられる。今後、分布形の検討によりマイクロ爆発発生への寄与が検討できるものと考えられる。

上述のとおりマイクロ爆発の強度の検討においては液滴内に保持された二次液滴の過熱度が重要となる。一方で蒸気泡発生では固体面の存在は大きく影響することから、エマルジョン液滴の燃焼過程ではマイクロ爆発発生域前の温度測定データしか得られない。図 2.20 に、図 2.7 に示したエマルジョン液滴の液滴温度履歴を、マイクロ爆発発生前について平均化した結果を示す。図から平均化された結果でも $d_0=1.1$ mm は $d_0=1.3$ mm に比して温度の立ち上がり早いことがわかる。併せて図には、液滴温度上昇を一次遅れ系のステップ応答とした近似した曲線が示されている。図 2.16 に示すとおり、平均待ち時間は 1.0 s 以内であることから、この曲線を外挿することにより液滴温度を近似することとした。図 2.21 にマイクロ爆発発生時の AE 信号のピーク電圧の算術平均値とマイクロ爆発発生時の平均待ち時間における液滴温度 T_{ae} との関係を示す。縦軸は前図と同様であり、横軸は点火からマイクロ爆発発生までの平均待ち時間 μ_t における液滴温度を図 2.20 より決定した温度 T_{ae} である。図から、 $d_0=1.3$ mm については、マイクロ爆発発生温度は 525 K から 528 K, E_{pm} は 1.4 V から 1.85 V の範囲である。それに対し、 $d_0=1.1$ mm ではエタノール添加をしたものにつ

いては同様な T_{ae} , E_{pm} の領域であるのに対し、エタノールを添加していない液滴は T_{ae} , E_{pm} が低いものとなった。発生時間が早期に発生していることから、過熱度が低く、それに伴い E_{pm} が小さくなっている。本実験の特徴として、懸垂線を導波棒として利用するため懸垂線の直径が小さくないこと、および実験対象としたエマルジョンの粘性が高いことがあげられる。そのため懸垂線に供試燃料を付着させたのち加熱により粘性の下がった供試燃料が懸垂線先端に移動、懸垂していることから、特に直径の小さい場合に相分離過程の影響が大きかった可能性が排除できない。一方で、エタノール添加エマルジョンでのマイクロ爆発においては、本章後半で述べる通り相分離過程が大きく影響しており、また蒸気発生についてはワイブル分布において影響があることが明らかになった。これらの結果から待ち時間の長い場合にマイクロ爆発強度が大きいという結果はより高い過熱度における気泡発生であることを示唆するものであること、 $d_0=1.1\text{ mm}$ と $d_0=1.3\text{ mm}$ ではマイクロ爆発強度の平均はほぼ同程度であることが明らかになったものの、液滴内部での添加水分の凝集過程などの液滴内部における移動現象の影響、および直径が小さい場合の影響については明確にするには至っていない。噴霧においては実機利用など広く研究されているものの、マイクロ爆発を噴霧で利用していくためには、メカニズムおよび発生条件を明確化しなければ燃料の最適設計は困難である。マイクロ爆発強度は二次微粒化の混合促進効果の源であり、継続して詳細な検討を進めることにより、二次微粒化の有効利用への端緒となる可能性があるものと考えられる。

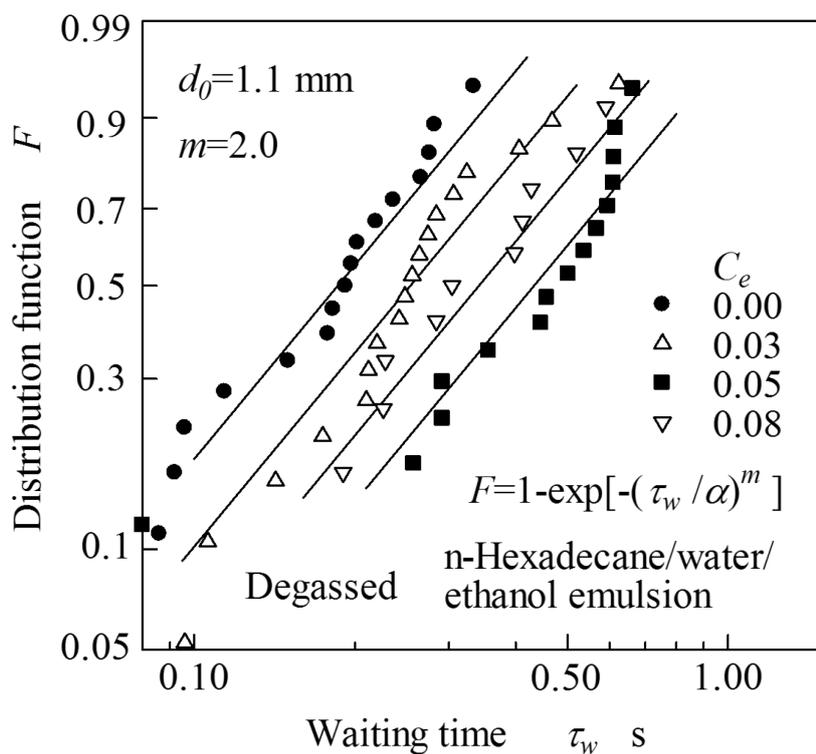


図 2.10 ミクロ爆発発生待ち時間のワイブルプロット ($d_0=1.1\text{mm}$)

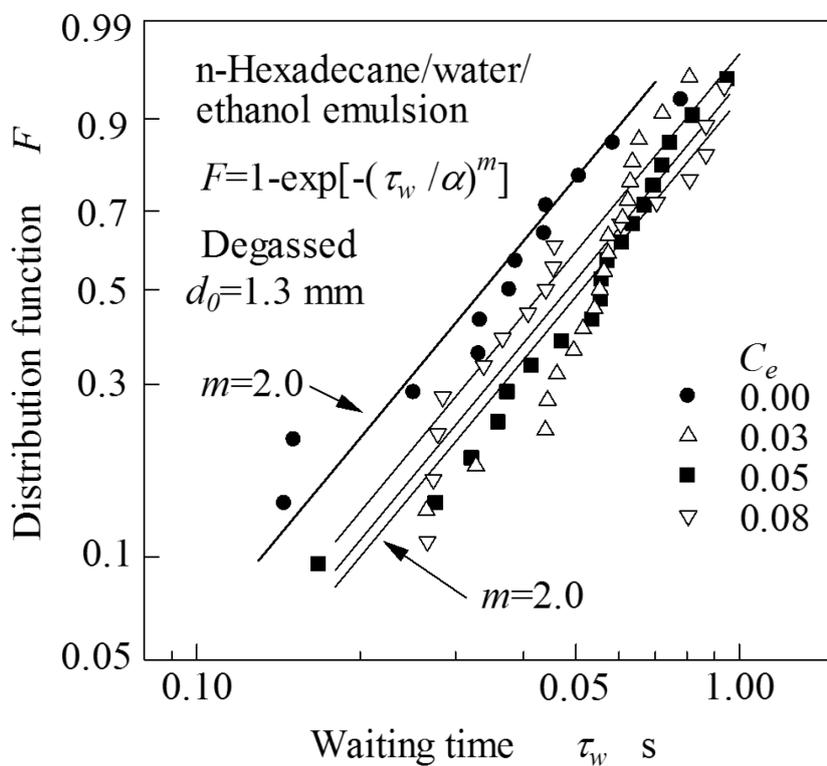


図 2.11 ミクロ爆発発生待ち時間のワイブルプロット ($d_0=1.3\text{mm}$)

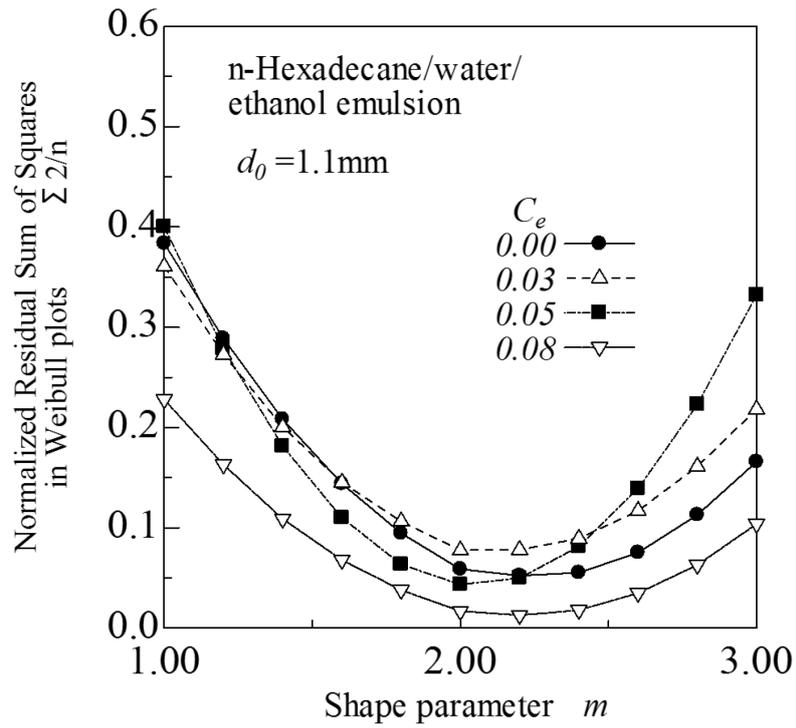


図 2.12 ワイブルプロットにおける規格化された残差の 2 乗値に対する形状母数の影響
($d_0 = 1.1\text{mm}$)

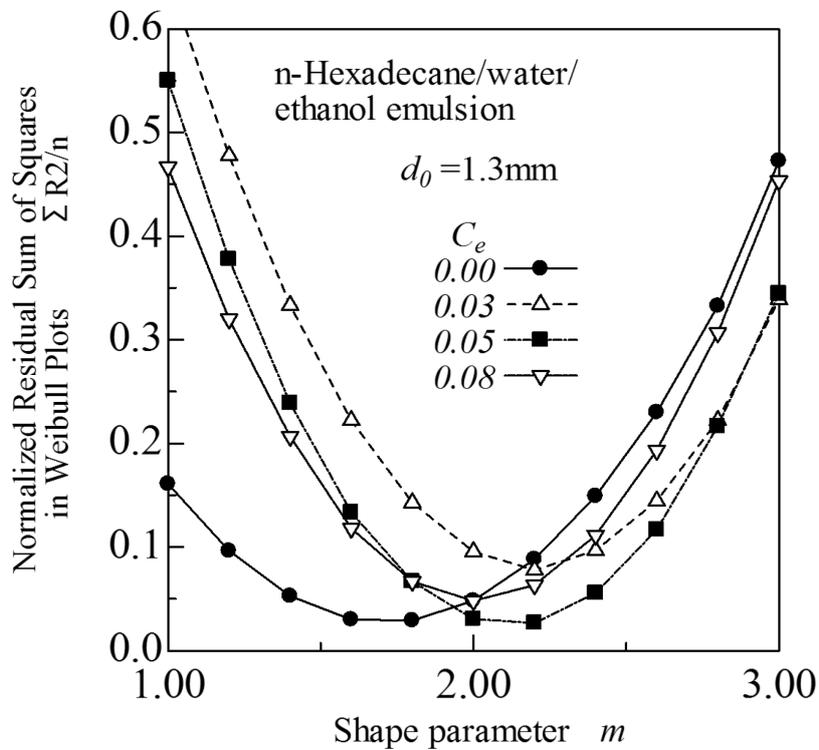


図 2.13 ワイブルプロットにおける規格化された残差の 2 乗値に対する形状母数の影響
($d_0 = 1.3\text{mm}$)

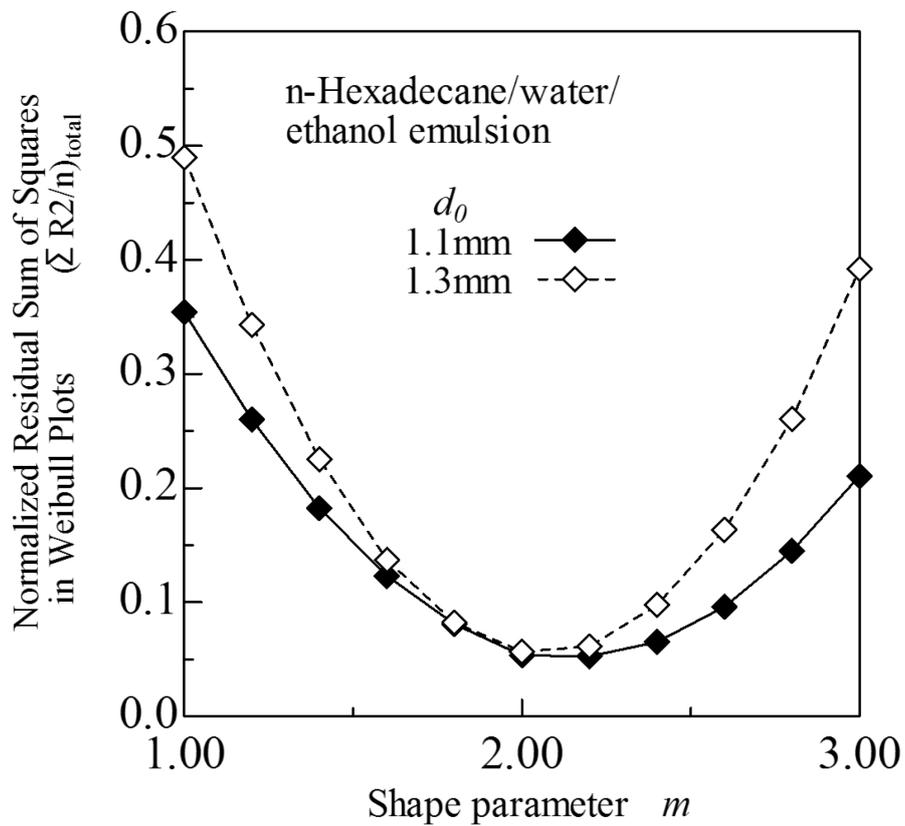


図 2.14 ワイブルプロットにおける規格化された残差の 2 乗値に対する形状母数の影響
($d_0 = 1.1, 1.3\text{mm}$)

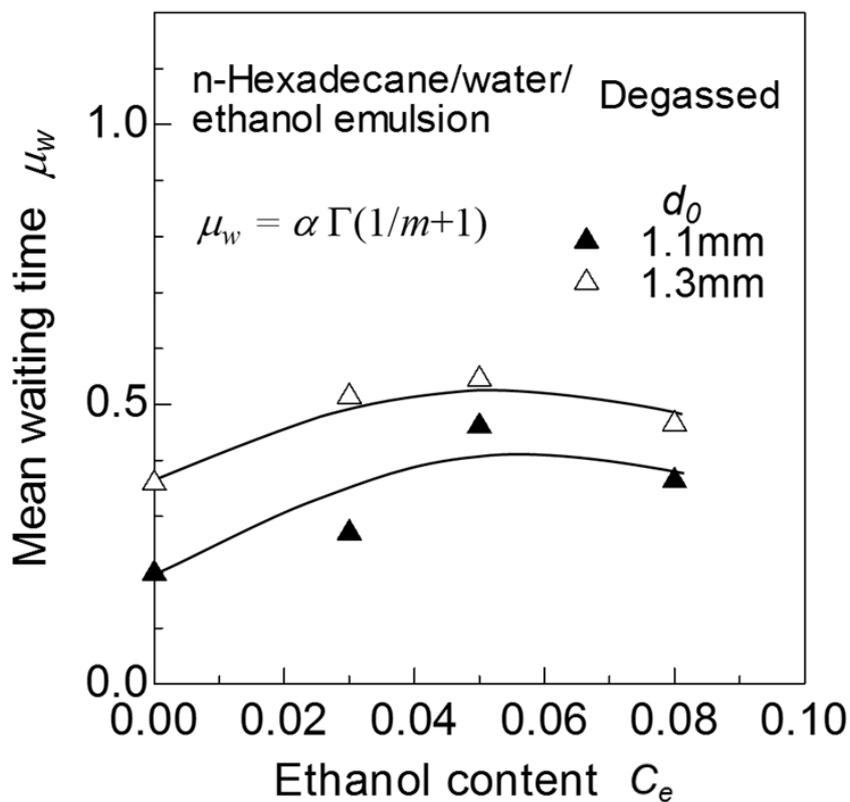


図 2.15 ワイブル分布における平均待ち時間に対するエタノール含有率の影響

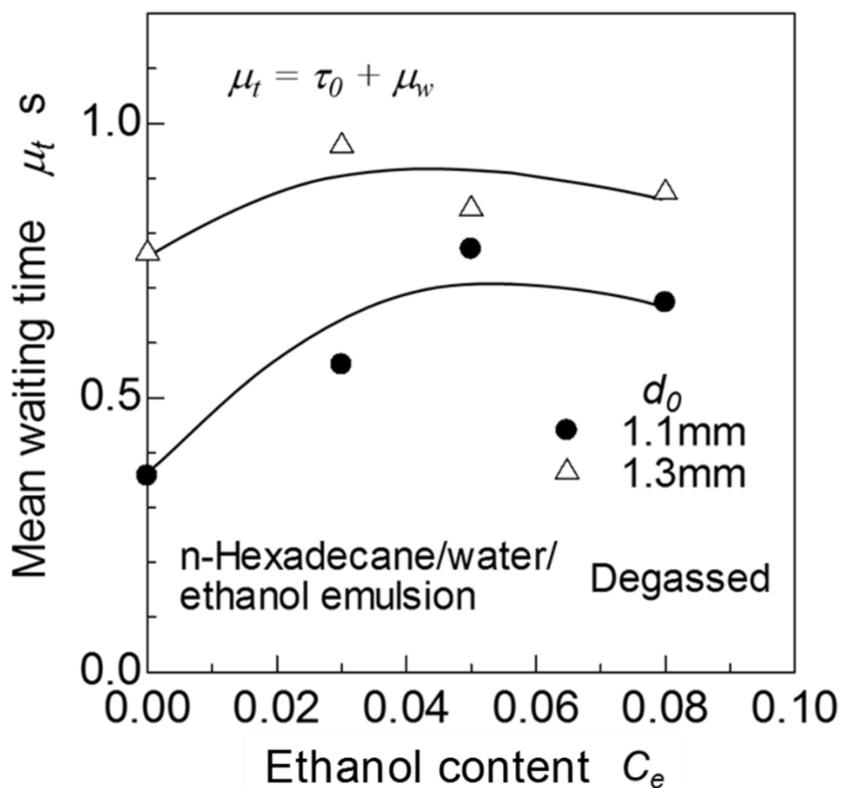


図 2.16 ミクロ爆発発生の平均待ち時間に対するエタノール含有率の影響

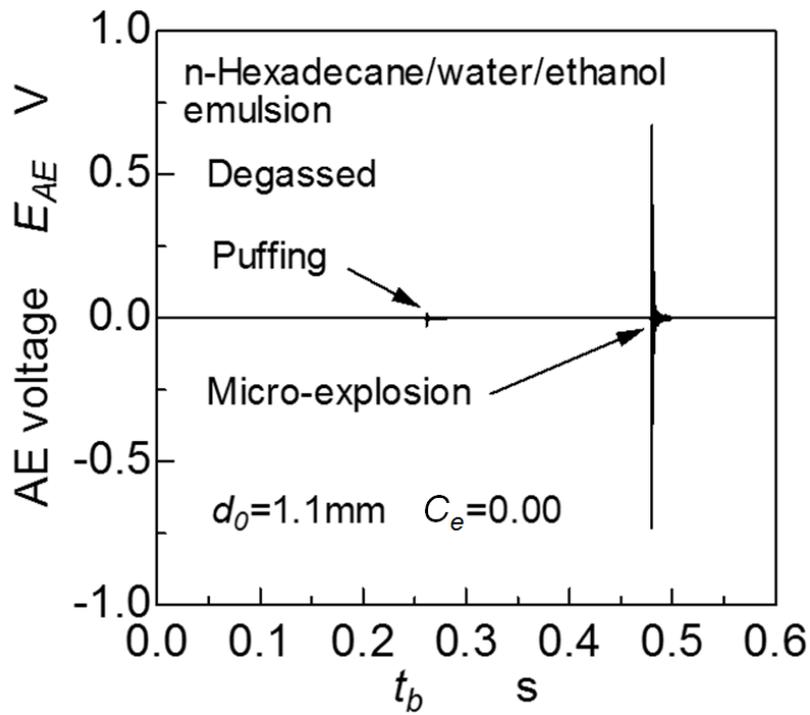


図 2.17 n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時のパフイング,マイクロ爆発の AE 測定例

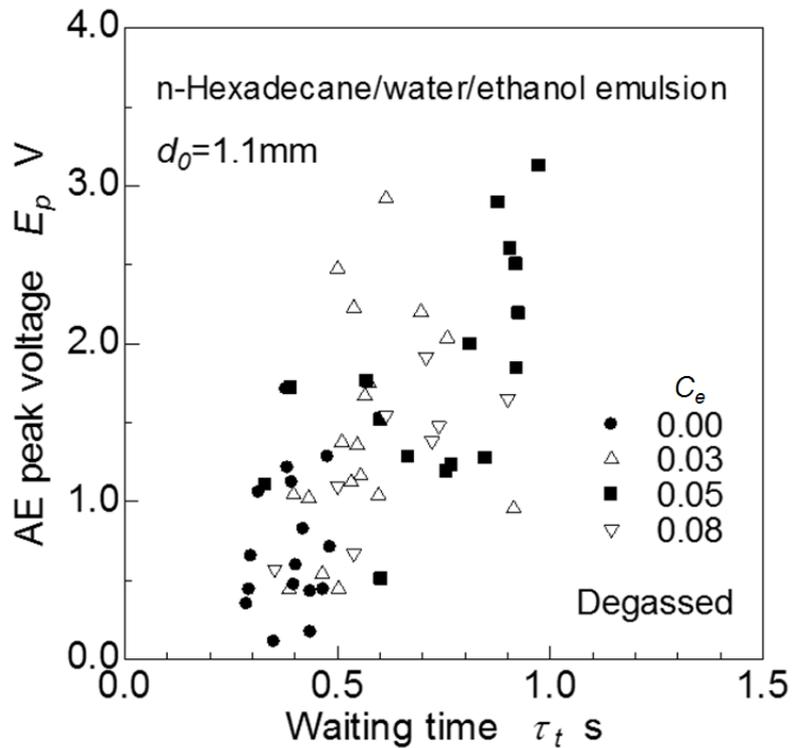


図 2.18 n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時の AE 信号のピーク電圧分布

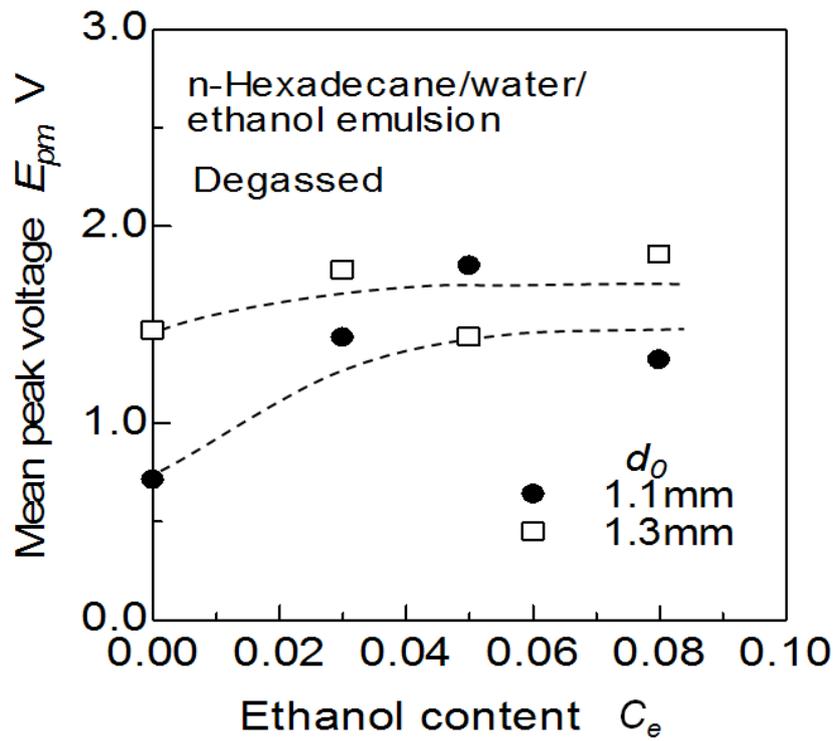


図 2.19 n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時の平均ピーク電圧に対するエタノール含有率の影響

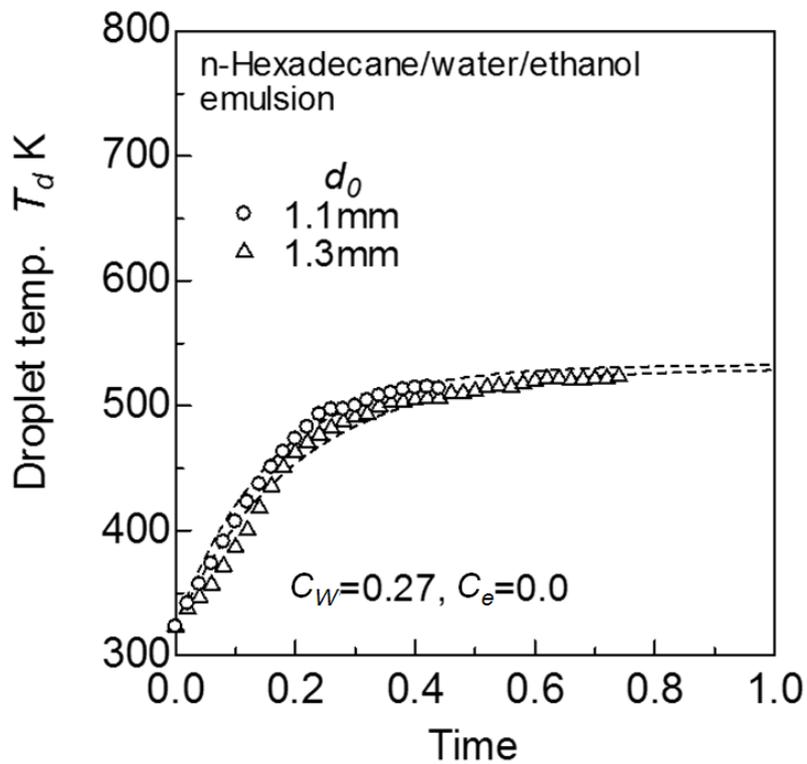


図 2.20 n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時の液滴温度の平均値の経時変化と近似曲線

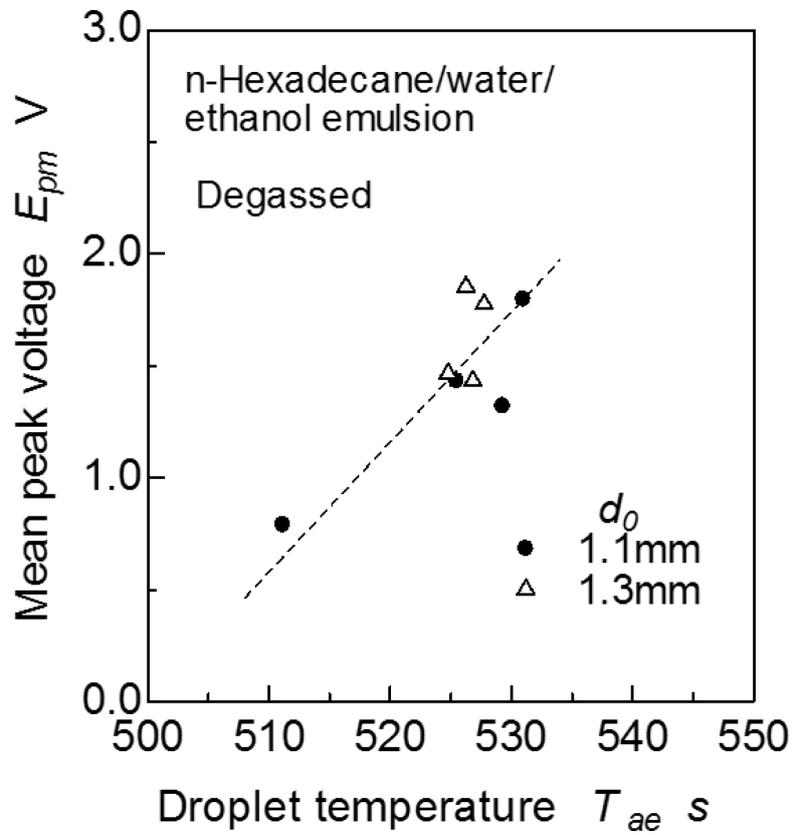


図 2.21 平均ピーク電圧と推定液滴温度との関係

2.4.2 ガラス細管加熱実験

2.4.2.1 エタノール添加による相分離現象への影響

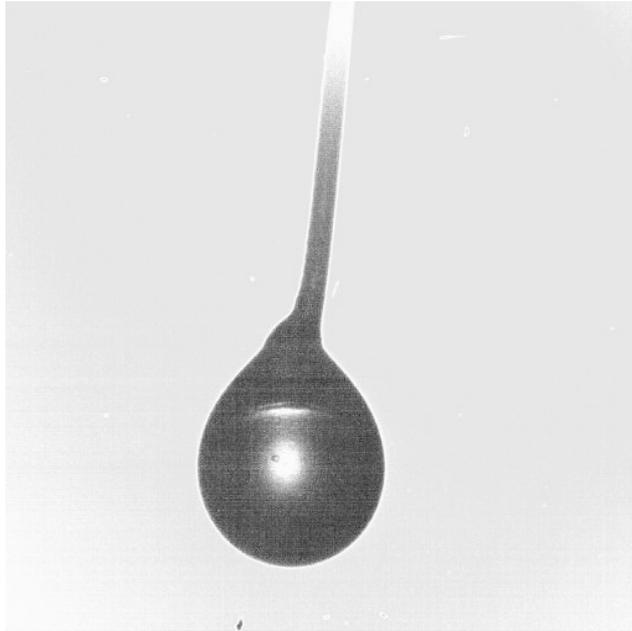
単一液滴燃焼実験において *n*-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料へエタノール添加が及ぼす影響について検討を行ったが、液滴直径は画像解析によって計測した。その際エタノールを添加した供試燃料において未添加の場合と比して相分離の状態に明らかな相違を認めため、本章においてエタノールの相分離に与える影響について詳細な検討を行う。

図 2.22 に *n*-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料の単一液滴燃焼実験において撮影した燃焼中液滴のハイスピードカメラ静止画像を示す。上段(a)の液滴写真はエタノールを添加していない供試燃料であり、液滴下部に内包される形でさらに液滴が存在する状態が認められる。内部の液滴は界面活性剤が失活したことによって凝集した水相、周りを覆っている相が油分である。対して(b)にエタノール $C_e=0.03$ を添加した際の画像を示す。この場合ではさらに二次液滴内部に章液滴の存在が確認できる。油水の相分離過程で取り残された油成分が二次液滴である水分相に油滴として残存したものであると推測される。以上から、エタノールを含有した場合界面活性剤の増量により安定したエマルジョンが得られるが、その相分離過程には差異があるものと考えられる。

2.4.2.2 ガラス細管加熱におけるエマルジョンの相分離

図 2.23 は $C_e=0.00$ における *n*-ヘキサデカン /水エマルジョン燃料の相分離過程を示す画像である。ここで加熱媒体の設定温度は 443 K である。細管内の試料を加熱することにより供試燃料が相分離する過程を観察できた。また、図より 3.6s において供試燃料の両端より相分離が開始していることが確認できる。その後相分離は全体に広がり、12.8 s で大規模な気泡が突沸により発生し、発生した気泡によりガラス管内の燃料は開口部より噴出した。

図 2.24 は *n*-ヘキサデカン /水エマルジョン燃料を細管内にて加熱した場合の温度履歴である。図からエタノールを添加していないエマルジョン燃料の温度上昇過程に比べ、 $C_e=0.03$ 及び $C_e=0.05$ とした場合には温度上昇過程は緩やかになる傾向が見られた。またいずれの場合においても 360 K を超えた領域で温度上昇に温度変動が見受けられた。これは図 2.23 に示した相分離に対応したものと考えられる。一方で $C_e=0.08$ とした供試燃料では加熱初期より温度上昇過程に差異が見られたものの相分離及び蒸気泡発生の温度領域は $C_e=0.03, 0.05$ と大きな差がないことがわかる。また、 $C_e=0.08$ において多少傾きの変化がみられるが、解離材となるエタノール含有率が高いためエマルジョンが不安定なことが原因であると考えられる。



(a) n-ヘキサデカン/水エマルジョン



(b) n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン ($C_e=0.03$)

図 2.22 n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時の相分離
(エタノール含有の影響)

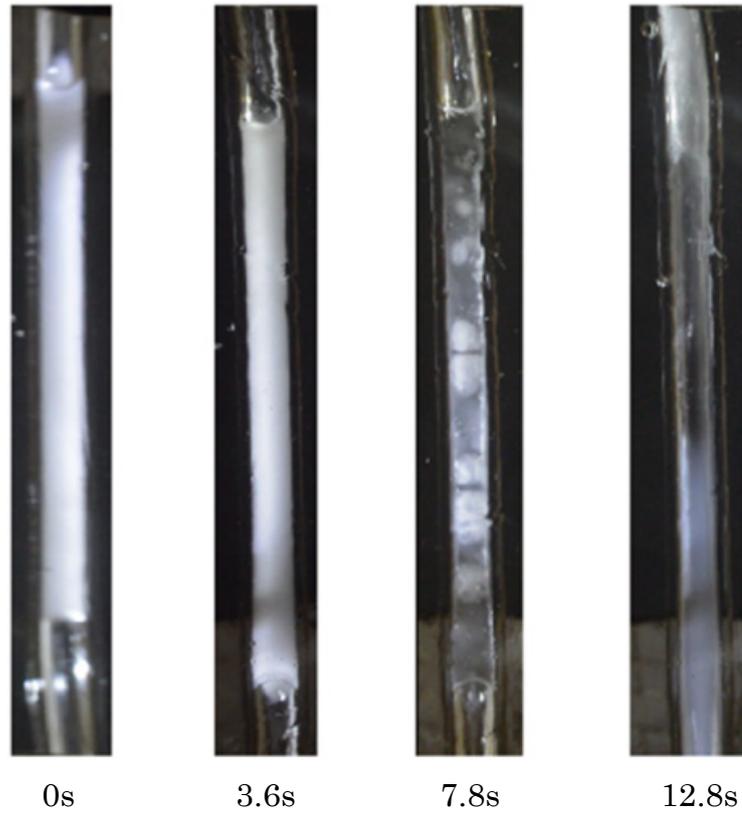


図 2.23 n-ヘキサデカン/水エマルジョンのガラス細管加熱実験における相分離過程 ($C_e = 0.00$)

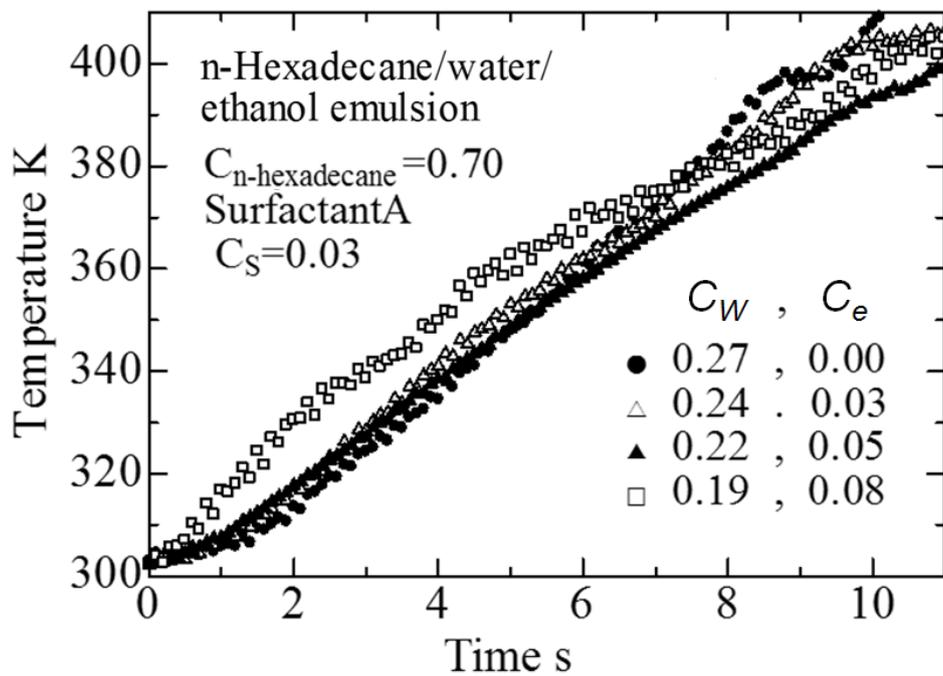


図 2.24 n-ヘキサデカン/水エマルジョンをガラス細管内にて加熱した場合の温度履歴

図 2.25 は含水率を 0.30 としたときの n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料を高温気流中で加熱した場合の相分離過程である。図から、18 s 付近にて試料が相分離する様子が観察できた。また、相分離後加熱を継続することにより 44 s 付近において蒸気泡の発生が確認できた。加熱後 39 s 時の画像より、油相内に複数の水相が存在していることも確認できた。

図 2.26 に n-ヘキサデカン /水エマルジョン燃料における相分離開始温度に対するエタノール添加の影響を示す。図より、n-ヘキサデカン /水エマルジョン燃料にエタノール添加することで相分離開始温度が約 15 K 上昇していることがわかる。一方でエタノール添加率を変化させても相分離開始温度は大きく変化しない。

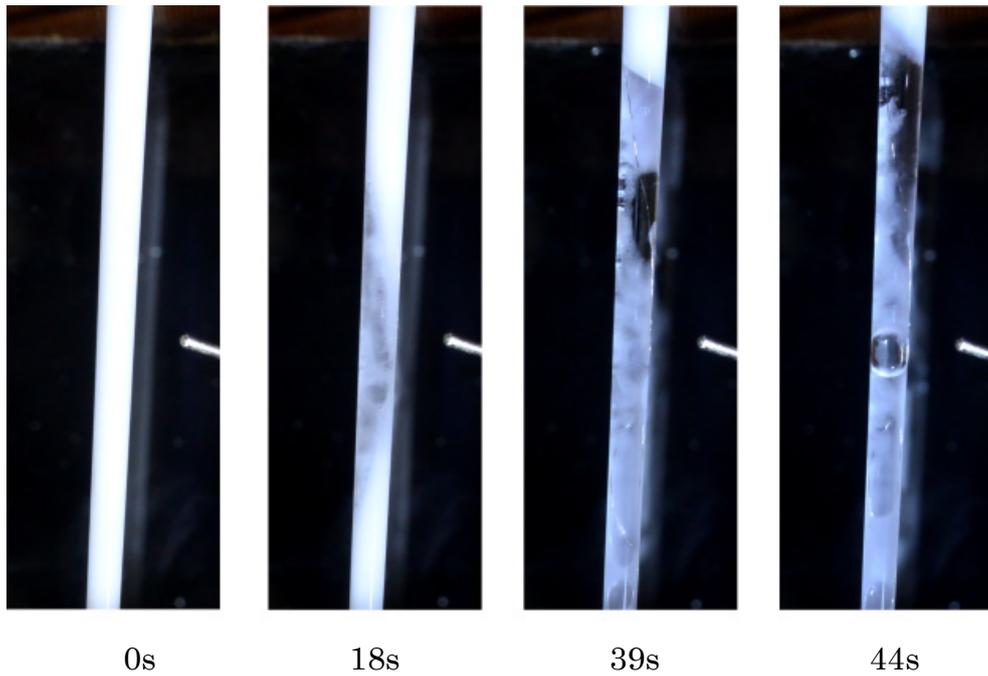


図 2.25 n-ヘキサデカン/水エマルジョンを高温気流中で加熱した場合の相分離過程

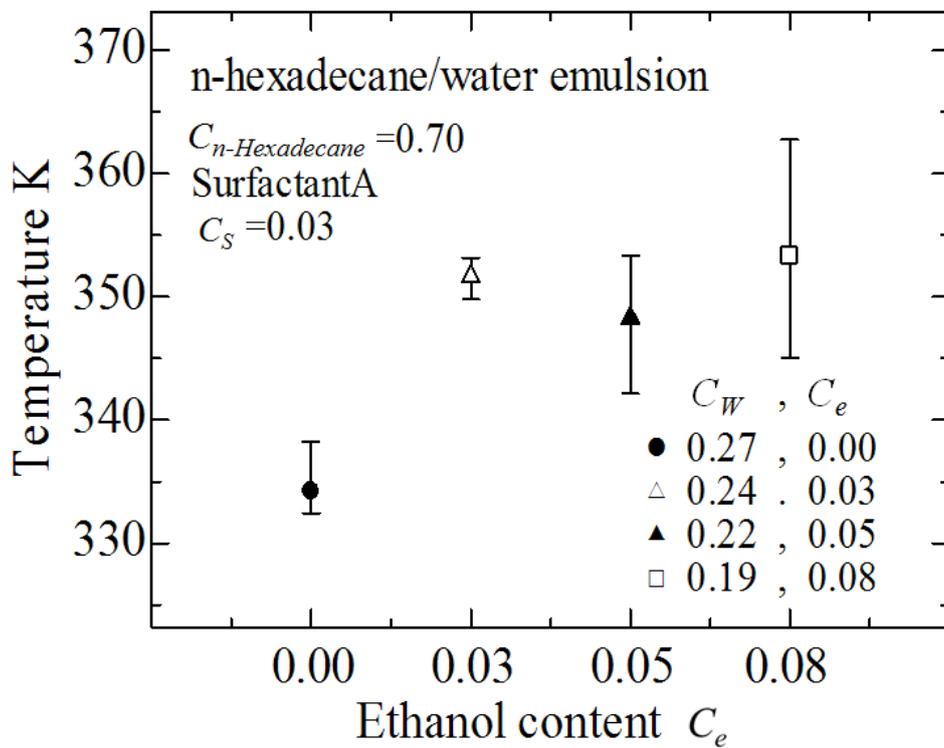


図 2.26 n-ヘキサデカン/水エマルジョンにおける相分離開始温度に対するエタノール添加の影響

2.5 結言

添加水分の一部をエタノールに置き換えたヘキサデカン/水エマルジョンを供試燃料とし、液滴燃焼時のマイクロ爆発発生について検討した。点火からマイクロ爆発発生までの待ち時間を統計的見地から検討すると同時に AE 計測を行い、以下の結論を得た。

- (1) 供試エマルジョン燃料の液滴燃焼過程におけるマイクロ爆発発生の待ち時間分布はワイブル分布で近似でき、形状母数 m は 2.0 で近似される。またエタノールを添加した場合、ワイブルプロット上で直線からのばらつきが大きくなる傾向が見られた。
- (2) 供試エマルジョン燃料のマイクロ爆発発生までの平均待ち時間をマイクロ爆発発生の最小待ち時間とワイブル分布における平均待ち時間の和として定義し、点火からマイクロ爆発発生までの平均待ち時間に対するエタノール含有率の影響を調べた。その結果、エタノール添加により平均待ち時間は長くなる。エタノール添加による効果は小さく、最小待ち時間が長くなること、およびワイブル分布を用いて検討できることを示した。
- (3) 添加水分の一部をエタノールに置き換えた n -ヘキサデカン/水エマルジョン液滴の燃焼過程においては液滴内部で相分離が発生する。エタノール含有エマルジョンにおいては二次液滴内部に小液滴の存在が観察された。
- (4) ガラス細管内に保持した供試燃料の加熱実験を行い、エタノール添加により相分離過程開始温度が上昇することを示した。
- (5) ミクロ爆発発生 AE 信号のピーク電圧の平均値は、マイクロ爆発発生温度が同じであれば、液滴直径、エタノール含有に関わらずほぼ同じである。一方で液滴温度が低い領域でのマイクロ爆発はピーク電圧の平均値が小さい。
- (6) 本実験条件の範囲内においてはエタノール添加エマルジョン燃料液滴の燃焼速度定数に対し、エタノール含有率および初期液滴直径の影響は小さい。

第3章 FAME・OME/水エマルジョン燃料の二次微粒化に及ぼす エタノール添加の影響

3.1 緒言

本章では、環境負荷が小さく、植物油から生成される油系燃料である脂肪酸メチルエステル(以降 FAME)並びに BDF の主成分であるオレイン酸メチルエステル(以降 OME)に着目し、OME をベース燃料としたエマルジョン燃料に対してエタノールを添加して燃焼実験を行い、二次微粒化の発生特性を検討することで燃料設計に寄与しようと試みた。エマルジョン燃料は実機利用する際、含水率は 10%から 25%程度とされており、BDF の JIS K2390 で定められた規格において BDF 中の水分は 500mg/kg とエマルジョン燃料の調製に必要な水分と比較すると含有量が少なくその影響は小さいと考えられる。他方でエマルジョン燃料において含水率が 10%異なると粘度が大きく変化するため、含水率を変化させた際の二次微粒化特性を検討する意義は大きい。これまで植物油と直鎖炭化水素を混合した燃料をエマルジョン化し二次微粒化の発生について検討した報告や、エマルジョン燃料における基礎的なものから応用的な検討はされてきたが、FAME を水中油滴型にエマルジョン化させ検討を行った報告は少ない。これらを前提として FAME を主成分とする BDF は B5 や B10 など軽油に混合されており燃料性状や燃焼特性について検討され、また BDF と同様にバイオマスを起源とし生成されたエタノールはガソリンと混合し実機利用も検討されていることから、将来的な実機への使用を視野に入れ、OME/水エマルジョン燃料に第3成分として直鎖炭化水素やエタノールをエマルジョン燃料に添加した混合エマルジョン燃料の燃焼実験を試みる。これら添加成分が OME エマルジョンの燃焼過程で発生する二次微粒化発生に及ぼす影響を検討する。また、併せて OME を主成分とする燃料である FAME についてもベース燃料として用い同様の検討を行う。

本章ではこれらエマルジョン燃料の燃焼特性、特にマイクロ爆発発生時における燃焼速度定数や燃焼過程の液滴の挙動を実験的に検討し、また液滴寿命分布を統計的に整理し検討することで二次微粒化特性を把握し、燃料設計に寄与することを目指した。

3.2 実験装置および方法

3.2.1 実験装置概略

本章で用いた実験装置は第2章で用いた単一液滴燃焼実験装置と同様であるが、AE測定系は用いていない。また、界面活性剤も同一のものをを用い、供試燃料の調製方法についても同様とした。

3.2.2 供試燃料および実験条件

本研究ではBDFとして菜種由来の植物油であるFAMEを対象とし、特に本実験で用いたFAMEは以下のように合成した。触媒である水酸化ナトリウム0.4gをメタノール54gに加え、これを菜種油100gに混ぜ合わせた。なお、固体である水酸化ナトリウムはメタノール中で砕くことで、溶解させやすくした。供試試料はウォーターバスを用いて攪拌させながら湯煎した。湯煎温度は60℃、湯煎時間は60分とした。湯煎後、水冷、ろ過を行ったうえで静置分離させ油層のみを回収し、塩酸を用いて中和した。再び静置分離を行い、回収した油層に対して無水硫酸マグネシウムを用いて十分に脱水した後、最後にろ過を行うことでFAMEを得た。

ベース燃料にはFAME、OMEまたは直鎖炭化水素としてn-ヘキサデカンを使用し、エマルジョン燃料化して実験に供した。本章で用いた供試燃料の体積割合を表3.1赤枠線内に示す。

実験条件は第2章と同様室温、大気圧下、静止空气中、通常重力下において行った。マイクロシリンジによって所定の体積に混合したエマルジョン燃料を懸垂線の先端に付着させ、初期液滴直径 $d_0=1.1\text{ mm}$ および 1.3 mm とした。付着させた燃料液滴を小ブタン炎によって瞬時に点火し、すぐに退避させ、二次微粒化現象を含む燃焼過程の様子を高速度ビデオカメラにて記録した。実験は各燃料において30個以上の液滴について実験を行い、データとしてまとめた。液滴直径も第2章と同様に式(2.1)を用いて相当液滴直径を算出した。

表 3.1 供試燃料

ベース燃料			添加剤		
n-ヘキサデカン $C_{\text{Hexadecane}}$	FAME C_{FAME}	OME C_{OME}	エタノール C_e	水 C_w	界面活性剤 C_s
0.70	0.00	0.00	0.00	0.27	
0.70	0.00	0.00	0.03	0.24	
0.70	0.00	0.00	0.05	0.22	
0.70	0.00	0.00	0.08	0.19	
0.87	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03
0.77	0.00	0.00	0.00	0.20	
0.67	0.00	0.00	0.00	0.30	
0.00	0.87	0.00	0.00	0.10	
0.00	0.77	0.00	0.00	0.20	
0.00	0.67	0.00	0.00	0.30	
0.15	0.00	0.67	0.00	0.15	
0.10	0.00	0.67	0.00	0.20	
0.05	0.00	0.67	0.00	0.25	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.60	0.00	0.10	0.00	0.27	
0.40	0.00	0.30	0.00	0.27	
0.20	0.00	0.50	0.00	0.27	
0.00	0.00	0.70	0.00	0.27	
0.60	0.00	0.10	0.10	0.17	
0.40	0.00	0.30	0.10	0.17	
0.20	0.00	0.50	0.10	0.17	
0.00	0.00	0.87	0.00	0.10	
0.00	0.00	0.77	0.00	0.20	
0.00	0.00	0.67	0.00	0.30	
0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	

(体積割合)

3.2.3 ガスクロマトグラフィーを用いた FAME の成分分析

本実験で合成した FAME および試薬である OME に対してガスクロマトグラフィー (Hewlett-Packard Co, 5890 SERIES II) を用いて成分分析を行った結果を図 3.1, 3.2 にそれぞれ示す。なお、分析は複数回行った。

図 3.1 は FAME に対してガスクロマトグラフィーを用いて成分分析を行った結果である。収率は 101.57% である。FAME を構成する各成分の含有率は以下の通りであった。オレイン酸メチルエステルは 77.665(-6)%、リノレン酸メチルエステルは 15.690(±4)%、パルミチン酸メチルエステルは 4.1388(±3)%、リノール酸メチルエステルは 2.5043(±1)% である。これをまとめたものを表 3.2 に示す。本研究で合成した FAME は文献⁴³⁾における菜種油由来の BDF におけるオレイン酸メチルエステルの含有率の値を比較すると、FAME の方がオレイン酸メチルエステルの含有率の値が高いことがわかる。これは FAME の合成時に用いる菜種油は、合成後、オレイン酸メチルエステルを多く含む傾向にあるためである。

図 3.2 は試薬である OME に対してガスクロマトグラフィーを用いて成分分析を行った結果である。オレイン酸メチルエステルは 68.895(+3)%、リノレン酸メチルエステルとパルミチン酸メチルエステルを併せた値は 16.422(±3)%、リノール酸メチルエステルは 1.5446(±1)% である。これをまとめたものを表 3.3 に示す。

図 3.1 および図 3.2 を比較すると OME は FAME よりも現れるピークの数が多い。これは表 3.2 および表 3.3 に示すような菜種油由来の FAME の脂肪酸組成における主要な 4 つの脂肪酸メチルエステルとは異なるピークである。つまり上記 4 つの脂肪酸メチルエステルとは異なる脂肪酸または別化学物質が混在していると考えられる。しかし、試薬である OME に対してガスクロマトグラフィーを用いて成分分析を行った際のオレイン酸メチルエステルの含有率の値は文献⁴³⁾と比べ差は小さく、本研究室で合成した FAME と比較しても大きな差は無い。以上のことから本研究では、試薬である OME を主な実験試料として用いることとした。

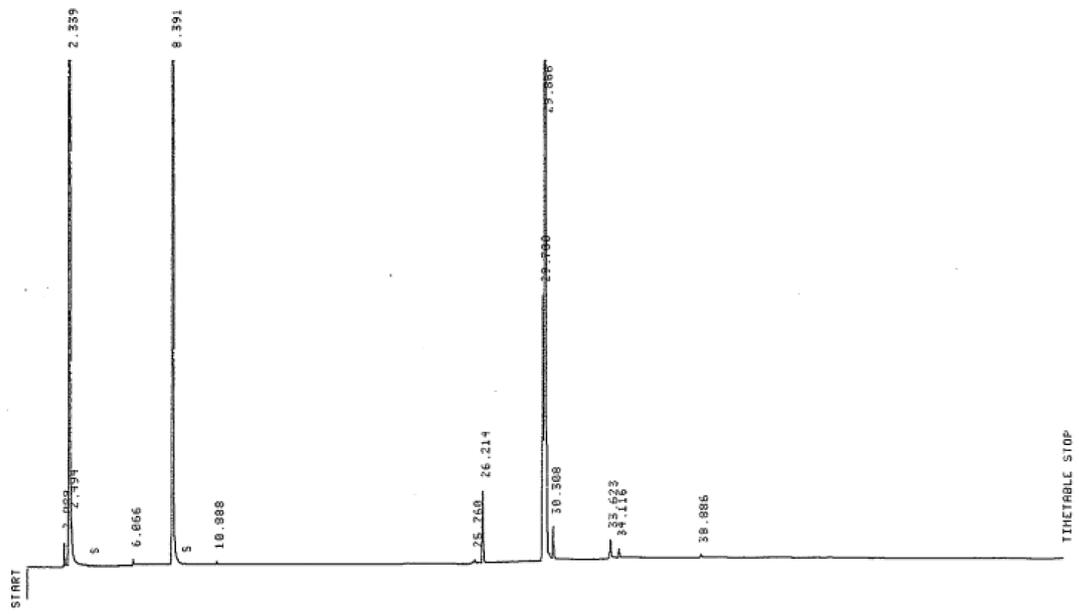


図 3.1 ガスクロマトグラフィーを用いた FAME の成分分析結果

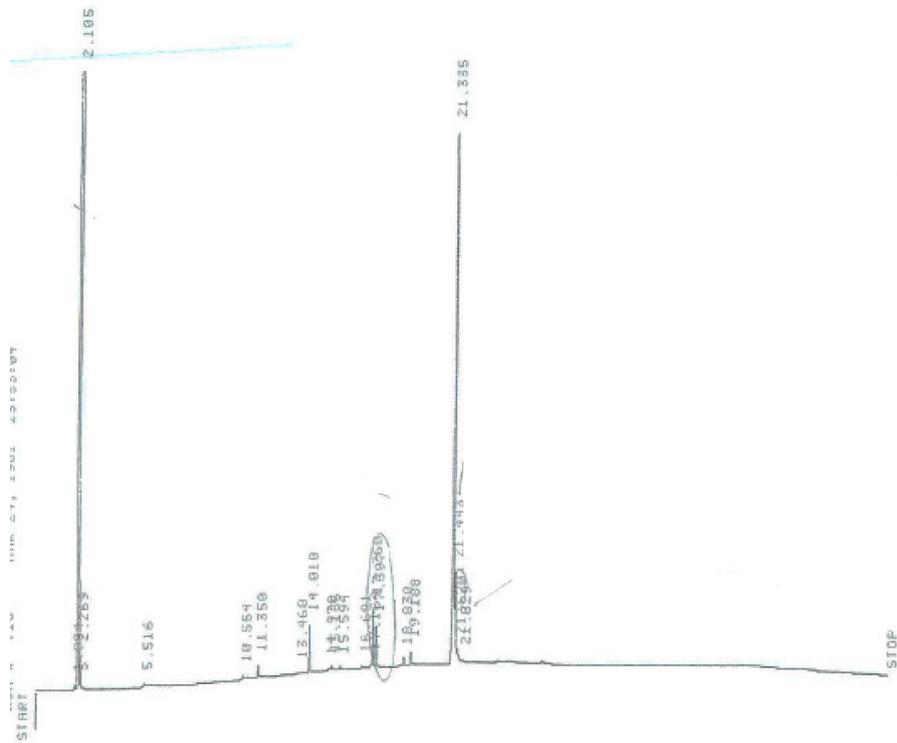


図 3.2 ガスクロマトグラフィーを用いた OME の成分分析結果

表 3.2 ガスクロマトグラフィーを用いた FAME の成分分析結果

	Percentages (%)	Boiling Point (°C)
Oleic Acid Methyl Ester	77.665 – 6	218
Linolenic Acid Methyl Ester	15.690 ± 4	182
Palmitic Acid Methyl Ester	4.1388 ± 3	185
Linoleic Acid Methyl Ester	2.5043 ± 1	192

表 3.3 ガスクロマトグラフィーを用いた OME の成分分析結果

	Percentages (%)	Boiling Point (°C)
Oleic Acid Methyl Ester	68.895 + 3 (Min:65)	218
Linoleic Acid Methyl Ester	16.422 ± 3	182
Palmitic Acid Methyl Ester		185
Linolenic Acid Methyl Ester	1.5446 ± 1	192

3.3 実験結果および考察

3.3.1 燃料油/水エマルジョン燃料に対する含水率の影響

図 3.3 および 3.4 に FAME/水エマルジョン燃料の外観写真を示す。攪拌時間は含水率 $C_w = 0.20$ または 0.30 の場合は 3 分から 20 分である。なお含水率 $C_w = 0.10$ の場合は 2~3 時間程度必要であるが、試料を攪拌させ続けるより、ホモジナイザを停止させ時間をおいた後、再び攪拌を行うとエマルジョン化がしやすくなった。図 3.3 は含水率 $C_w = 0.30$ のエマルジョン燃料である。ベース燃料である FAME 燃料と純水とがよく混ざり合い、白濁していることから均一に混合されている様子が見て取れる。これを 2 日放置したのち再度確認したところ、油水分離している様子は見られなかった。図 3.4 は含水率 $C_w = 0.10$ のエマルジョン燃料の写真を示す。なお、エマルジョンの調製後、ガラス棒を用いてかき混ぜた。図 3.4 より、含水率を低くすると図 3.3 のエマルジョン燃料より粘度が高くなることがわかる。なお、OME においても同様の傾向を確認した。

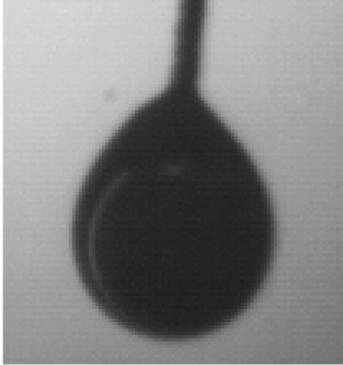
FAME/水エマルジョン燃料に対して小ブタン炎を用いて単一液滴燃焼を行うと、図 3.5 に示すように燃焼過程において以下のような現象が見られた。(a)は点火後の燃焼初期であり、油相内に添加成分である水分が凝集していることがわかる。(b)はマイクロ爆発の発生の瞬間であり、マイクロ爆発の発生に伴い液滴が激しく飛散していることがわかる。(c)は蒸気の吹き出しによるパフィンク発生瞬間であり、パフィンクの発生に伴い蒸気が激しく噴出していることがわかる。(d)は分裂の瞬間である。分裂の発生に伴い液滴が大小の複数個に分かれていることがわかる。このとき、離散したそれぞれの液滴の飛散速度はマイクロ爆発の飛散速度と比べ遅かった。



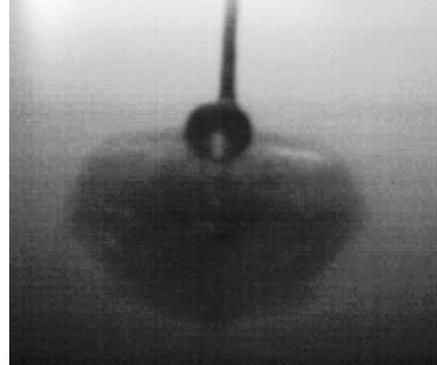
図 3.3 FAME/水エマルジョン外観($C_W=0.30$)



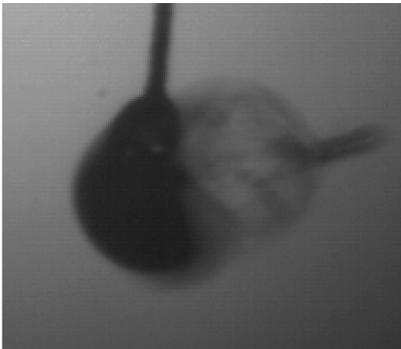
図 3.4 FAME/水エマルジョン外観($C_W=0.10$)



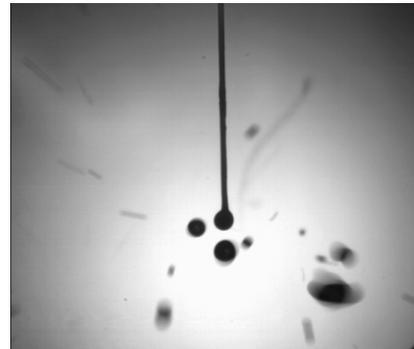
(a) 水相の凝集



(b) ミクロ爆発



(c) パフイング



(d) 分裂

図 3.5 FAME/水エマルジョンの燃焼

3.3.2 FAME, OME エマルジョン燃料の液滴燃焼実験結果

本実験では、まず純粋燃料に対する単一液滴燃焼から行った。図 3.6 に FAME および OME の燃焼過程における液滴直径の経時変化を示す。なお、初期液滴直径 $d_0=1.3$ mm である。燃焼初期において燃焼速度定数に対する影響は小さいことがわかる。他方で燃焼後期において差が生じた理由として、表 3.2 および表 3.3 や図 3.1 および図 3.2 におけるガスクロマトグラフィーを用いて得られた成分分析結果より、それぞれの燃料における組成の相異が考えられる。

次に FAME または OME を表 3.1 に示すように純水 $C_w=0.10, 0.20, 0.30$ および界面活性剤を所定の体積割合で調製した燃料油/水エマルジョン燃料に対して単一液滴燃焼を行い検討した。

まず、図 3.7(a) に FAME/水エマルジョン燃料液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化に対する含水率の影響を示す。これを燃焼初期に対して拡大したものを図 3.7(b) に示す。図 3.7(a) または図 3.7(b) より、燃焼速度定数に対するエマルジョン化の有無や含水率の影響は小さいことがわかる。

図 3.8 に含水率 $C_w=0.30$ の FAME/水エマルジョン燃料液滴を含む OME/水エマルジョン燃料液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化に対する含水率の影響を示す。結果より、燃焼速度定数に対する含水率の影響や、双方の含水率 $C_w=0.30$ におけるエマルジョン燃料に対するベース燃料変化の影響が小さいことがわかる。したがって、図 3.6 から図 3.8 の結果より、燃焼初期における燃焼速度定数に対するエマルジョン化の有無やベース燃料変化、および含水率の影響は小さいことがわかる。また、文献⁴⁴⁾のように相分離して液滴表面を覆うベース燃料は蒸発し、その体積は経時変化に伴い一次関数的に減少しており、油相内に凝集した水相の体積は初期の状態から一定に保たれていると考えられる。

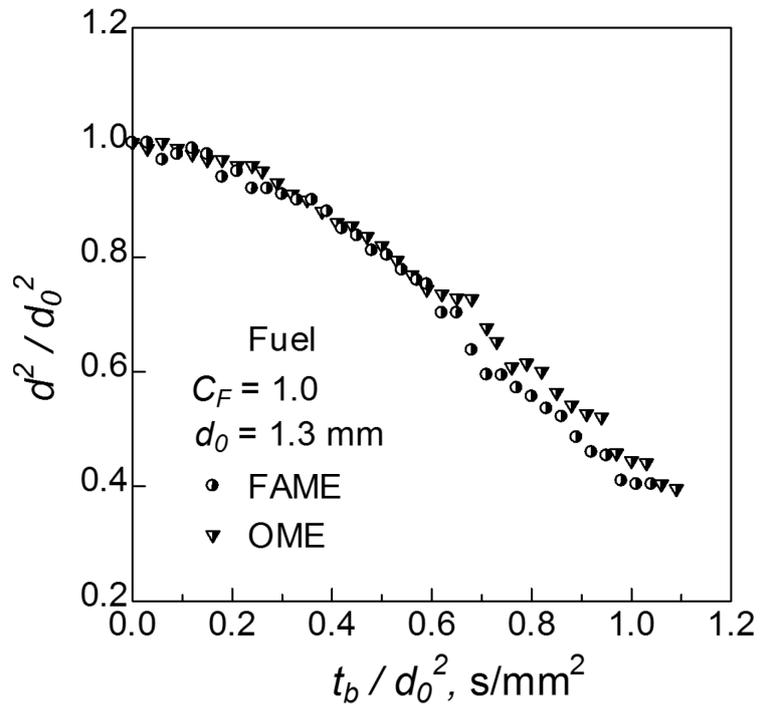


図 3.6 FAME および OME の液滴燃焼過程における液滴直径の経時変化

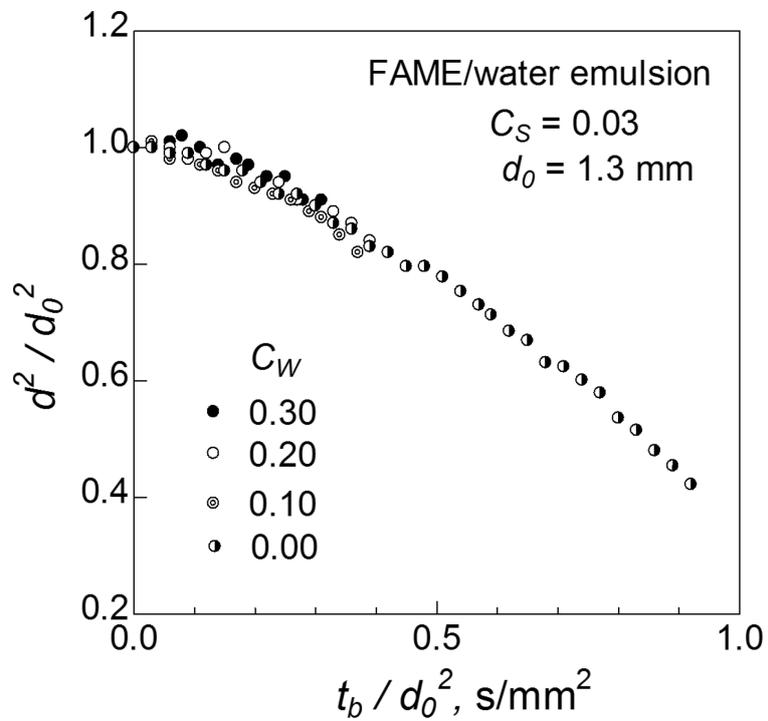


図 3.7(a) FAME/水エマルジョン液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化

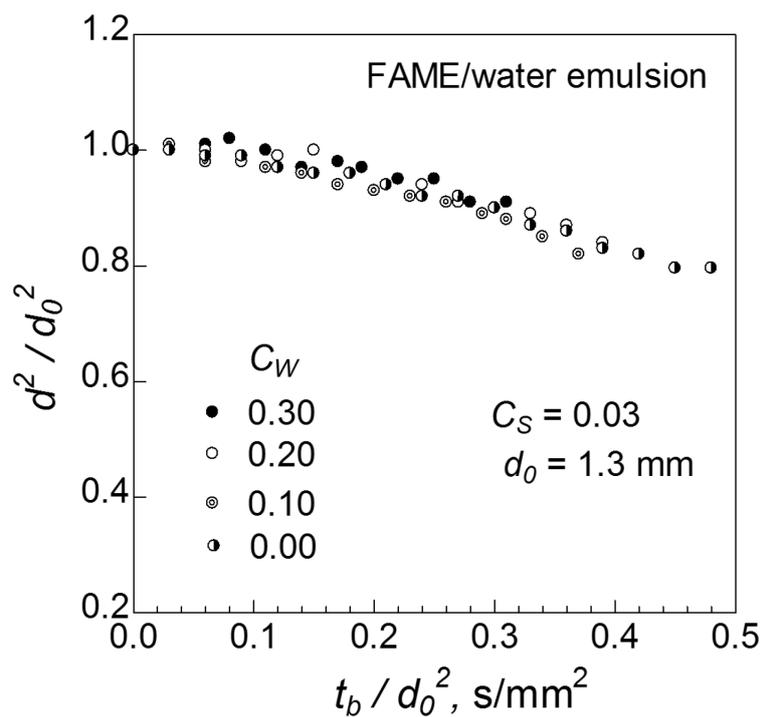


図 3.7(b) FAME/水エマルジョン液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化の燃焼初期

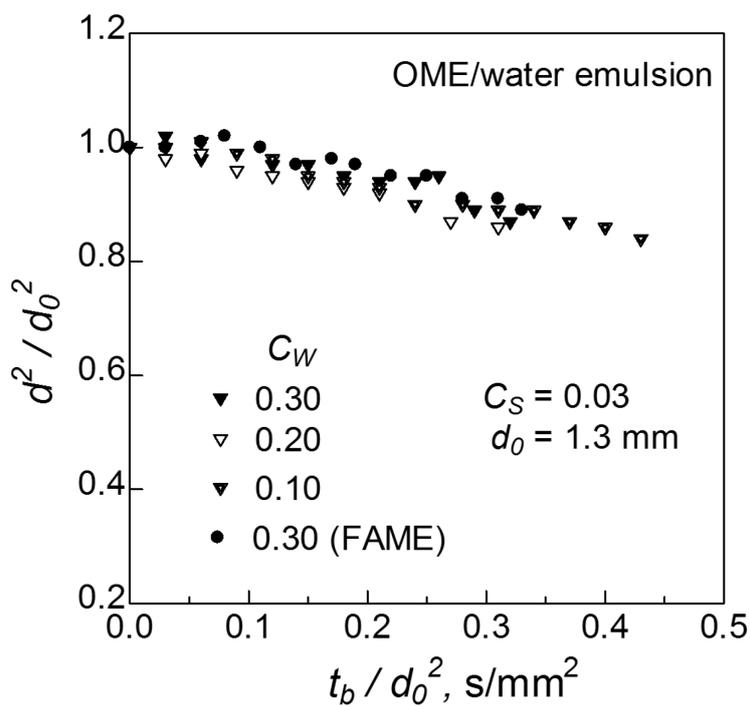


図 3.8 OME/水エマルジョン液滴の燃焼過程における液滴直径の経時変化

図 3.9 に FAME/水エマルジョン燃料液滴における液滴寿命分布に対する含水率の影響を示す。縦軸は分布関数 F 、横軸は点火からマイクロ爆発発生までの待ち時間 τ_t である。図 3.9 より、含水率 $C_w = 0.30$ の液滴寿命分布は他と比べ、わずかに左に分布しているが、含水率の影響は小さいものといえる。なお、わずかに左に分布している理由として、文献⁴⁵⁾より、含水率が高くなると液滴寿命は短くなる傾向にあることが知られており、その影響であると考えられる。

図 3.10 に含水率 $C_w = 0.30$ の FAME/水エマルジョン燃料液滴を含む OME/水エマルジョン燃料液滴における液滴寿命分布に対する含水率の影響を示す。含水率 $C_w = 0.10$ が他の含水率と比べ液滴寿命分布が長い。これも文献⁴⁵⁾より、含水率が低くなったため液滴寿命分布も長くなったといえる。また、FAME/水エマルジョン燃料液滴および含水率 $C_w = 0.20$ および 0.30 の OME/水エマルジョン燃料液滴において、液滴寿命分布に対するベース燃料変化や含水率の影響は小さいと考えられる。

図 3.11 に n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴における液滴寿命分布に対する含水率の影響を示す。図 3.11 より n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴の液滴寿命分布において、含水率が高くなると液滴寿命が短くなることがわかる。他方で図 3.9 と図 3.11 を比較すると、液滴寿命分布において FAME/水エマルジョン燃料液滴は n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴よりも短いことがわかる。したがって図 3.9, 3.10, 3.11 より FAME/水エマルジョン燃料液滴と直鎖炭化水素である n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴の液滴寿命分布において液滴寿命分布は、FAME/水エマルジョン燃料液滴の方が短くなることがわかる。

図 3.12 にベース燃料を FAME, OME, n-ヘキサデカンとしたベース燃料/水エマルジョン燃料液滴におけるマイクロ爆発発生割合に対する含水率の影響を示す。ここでマイクロ爆発発生割合とは、実験回数に対するマイクロ爆発の発生回数と定義した。図 3.12 より、燃烧油/水エマルジョン燃料においてベース燃料を FAME としたとき、含水率が高くなるとマイクロ爆発発生割合は高くなり、またその値も高い。OME としたときではマイクロ爆発発生割合の値は含水率 $C_w = 0.20$ のときが最も高いが、同じ含水率における FAME/水エマルジョン燃料液滴のマイクロ爆発発生割合の値よりも低い。ベース燃料を n-ヘキサデカンとしたとき、含水率 $C_w = 0.10$ においては同じ含水率における FAME/水エマルジョン燃料液滴のマイクロ爆発発生割合の値よりも高いが、他の含水率においては低い。このようにマイクロ爆発発生割合に違いが生じた理由として、図 3.13 の(a), (b), (c)に示すように、マイクロ爆発が発生するまでの燃烧過程の相異が関係したものと考察した。なお、それぞれの図は液滴内部の様子を明確にしやすくするために画像の輝度を変更している。図 3.13 の(a)は含水率 $C_w = 0.20$ としたときの n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴におけるマイクロ爆発発生までの燃烧過程の液滴の様子を示す。なお、 $t = 0$ s は液滴を加熱したことで粘度が変化することにより燃料液滴が懸垂線の最下点に達した時点とした。また t が負の値を示しているも

のはブタン炎を液滴に当て始めた時点とした。また静止画像は 0.05 s 毎に時間変化させている、なお、液滴の様相を明確にするために画像の輝度を変更している。図 3.13(a)より、 $t = 0$ s において油相内に水相が複数存在していることが確認できる。燃焼初期に対しても水相が複数存在し、図中で視認できる限りでは、水相が一つとなるまでに約 0.700 s を要する。本実験では高粘性のエマルジョン液滴が県推薦先端に落下し、懸垂された時点を経験原点として取り扱っており、粘性および内部構造変化が時間原点に影響している。今後、詳細な検討を要すると思われる。

次に図 3.13 の(b)に含水率 $C_w = 0.20$ としたときの FAME/水エマルジョン燃料液滴におけるマイクロ爆発発生までの燃焼過程の液滴の様子を示す。図 3.13 の(b)より、 $t = 0$ s において油相内に水相の凝集が確認でき、*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴とは様相が異なり、燃焼初期からマイクロ爆発発生に至るまで水相は一つである。

図 3.13 の(c)に含水率 $C_w = 0.20$ としたときの OME/水エマルジョン燃料液滴におけるマイクロ爆発発生までの燃焼過程の液滴の様子を示す。図 3.13 の(c)より、燃焼初期から油相内に水相の凝集が確認でき、FAME/水エマルジョン燃料液滴と同様に水相は一つである。しかし $t = 0.200$ s 以降、凝集した水相は油相内において右へ偏っていることが確認できる。これらマイクロ爆発発生までの燃焼過程の液滴の様子における相違が確認できたため、これら燃焼過程の相違と液滴寿命またはマイクロ爆発発生割合の値についての関係性を考える。

まずマイクロ爆発発生までの燃焼過程の液滴の様子と液滴寿命分布の関連性について検討を行う。含水率 $C_w = 0.20$ において、ベース燃料を FAME、*n*-ヘキサデカンとしたときの燃料油/水エマルジョン燃料液滴では液滴寿命分布に対して差が生じていた。これらは水相の凝集過程において、燃焼初期には水相が一つ存在する、もしくは複数存在するかの違いであると考えられる。同含水率条件下において油水分離された際、水相が一つで水相が複数であるときは液滴寿命分布への影響が小さく、一方で水相が複数である時は、油相から水相への熱の伝える対象が多くなることや、水相の結合が行われるという過程が発生するため、*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴の液滴寿命が長くなったものと考えられる。特に *n*-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料液滴では $t = 0.350$ から 0.650 s までに小さな水相が確認できるが、これらの小さな水相が過熱され、蒸気と化しパフィンングとして噴出することで液滴寿命が長くなったものと考えられる。これは文献⁴⁶⁾より、パフィンングの発生に伴い燃焼温度が下がることが知られており、この燃焼温度の低下に伴い、パフィンング後の水相において過熱に伴う沸騰、気化されるまでの時間が長くなってしまったものと考察した。また、FAME 系の分子構造が有する親油、親水性が影響したことも考えられる。

次にマイクロ爆発発生までの燃焼過程の液滴の様子とマイクロ爆発発生割合との関連性について考える。含水率 $C_w = 0.20$ の条件下で、ベース燃焼を FAME としたときと比べ、他のベース燃料のマイクロ爆発発生割合の値に差が生じた理由として、OME とした場合では水相の偏りが、*n*-ヘキサデカンとした場合では先述のように水相が複数存在することが影響し、パフィンングが多く発生したためであると考えられる。特に OME/水エマルジョンの燃

焼過程において水相が右方へ偏ったことがマイクロ爆発発生割合に影響した理由については図 3.14 のパフィンクを伴うマイクロ爆発の燃焼過程が影響したものと考えられる。図 3.14 より、燃焼初期では水相の位置が右下に存在しており、 $t=0.396\text{ s}$ で右下方向へパフィンクが発生し、その後水相が左上へ移動する。この左上方向から $t=0.450\text{ s}$ に再びパフィンクが発生するといった現象が確認できることから、水相がある方向へ偏り、その方向からパフィンクが発生しやすくなる傾向にあり、OME/水エマルジョン燃料液滴における水相の偏りがパフィンクの発生を促し、マイクロ爆発発生割合の値が低くなったものと考えられる。

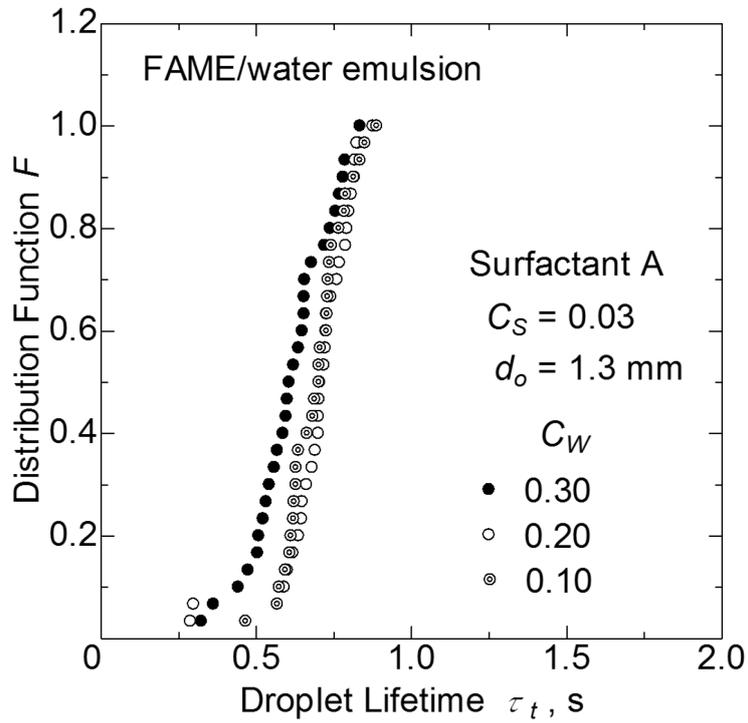


図 3.9 FAME/水エマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

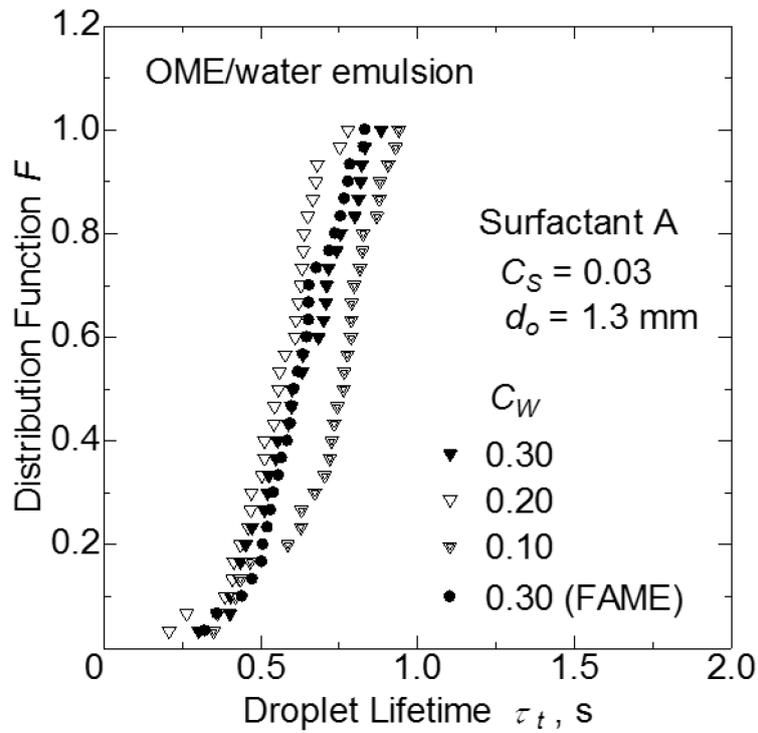


図 3.10 OME/水エマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

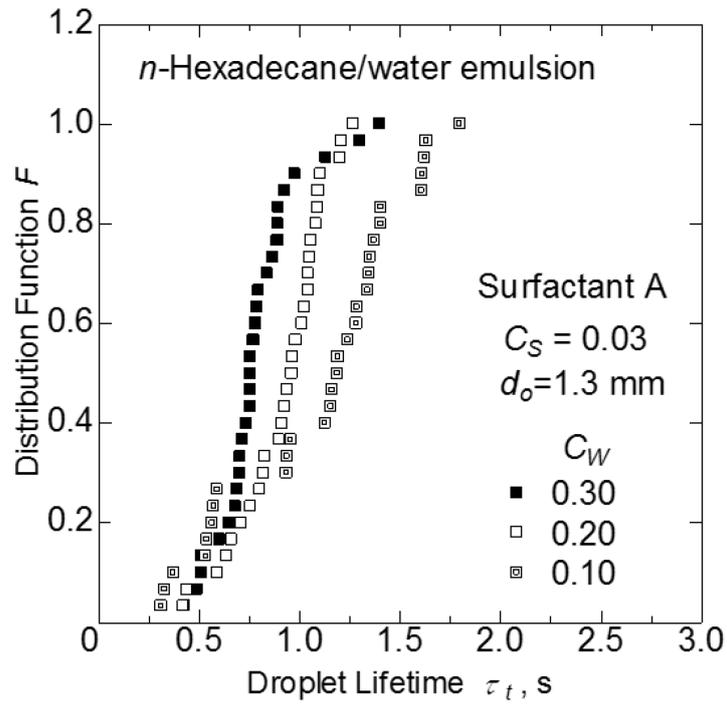


図 3.11 *n*-へキサデカン/水エマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

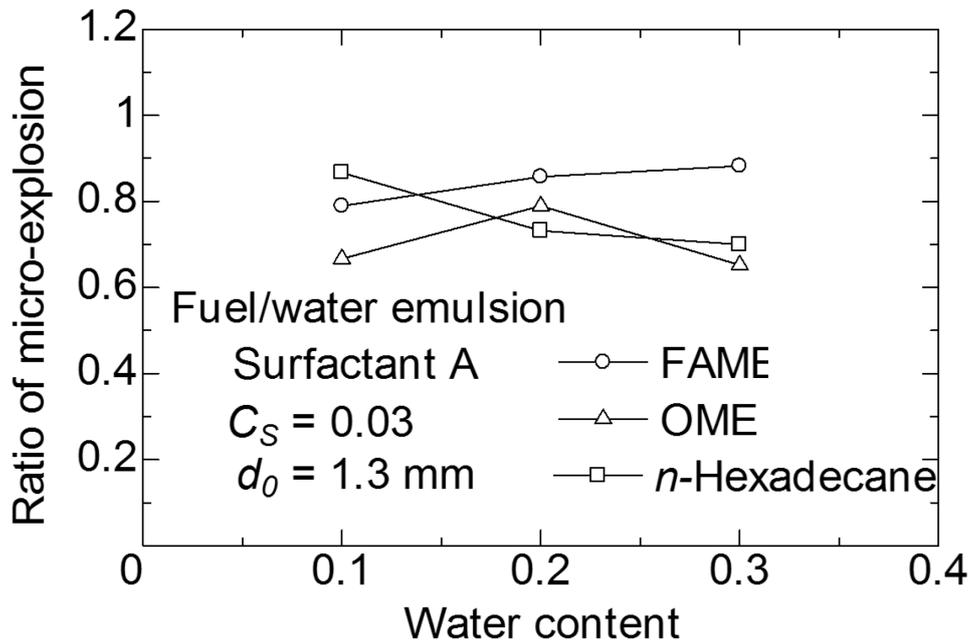


図 3.12 燃料油/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生割合と含水率の関係

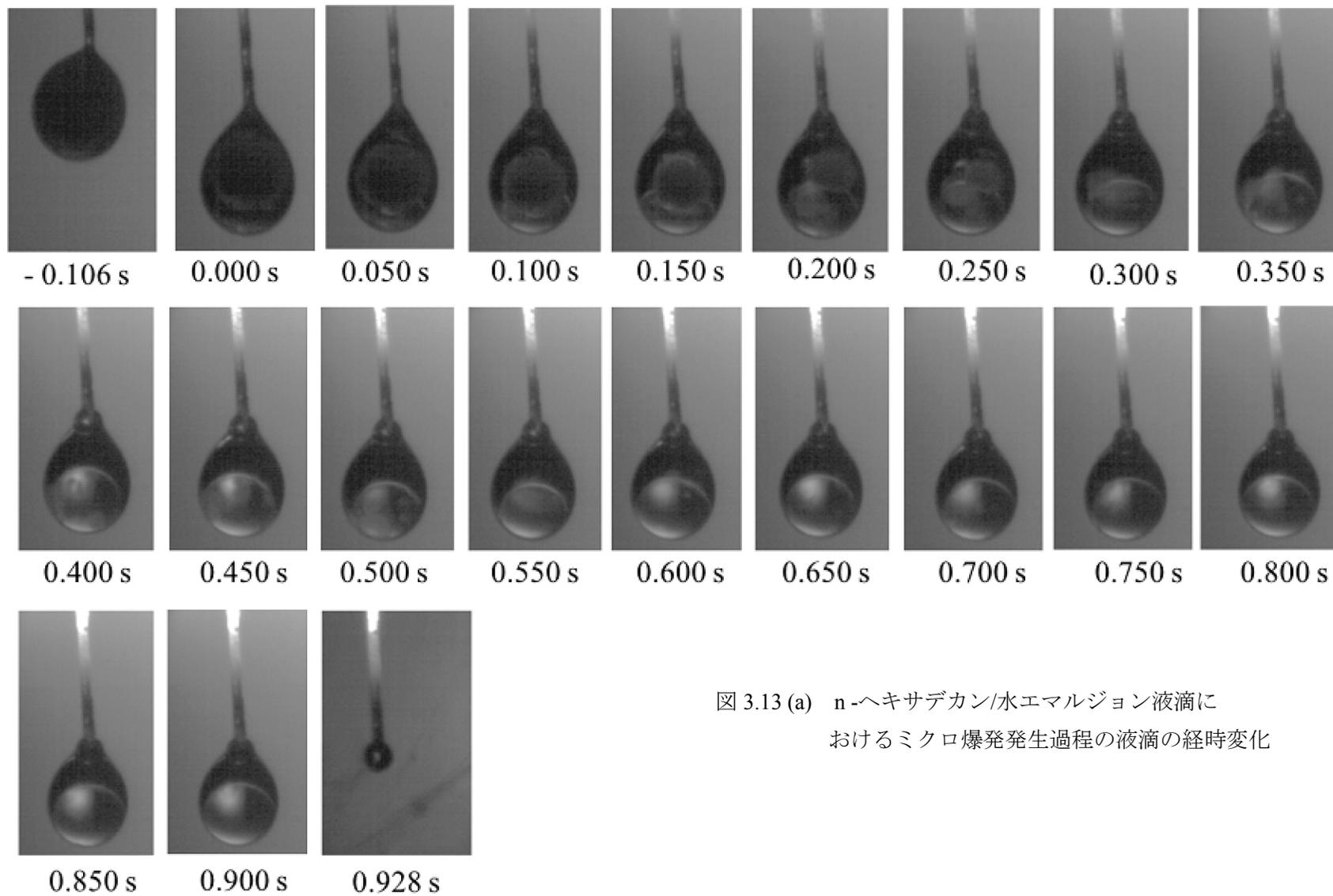


図 3.13 (a) n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴に
おけるマイクロ爆発発生過程の液滴の経時変化

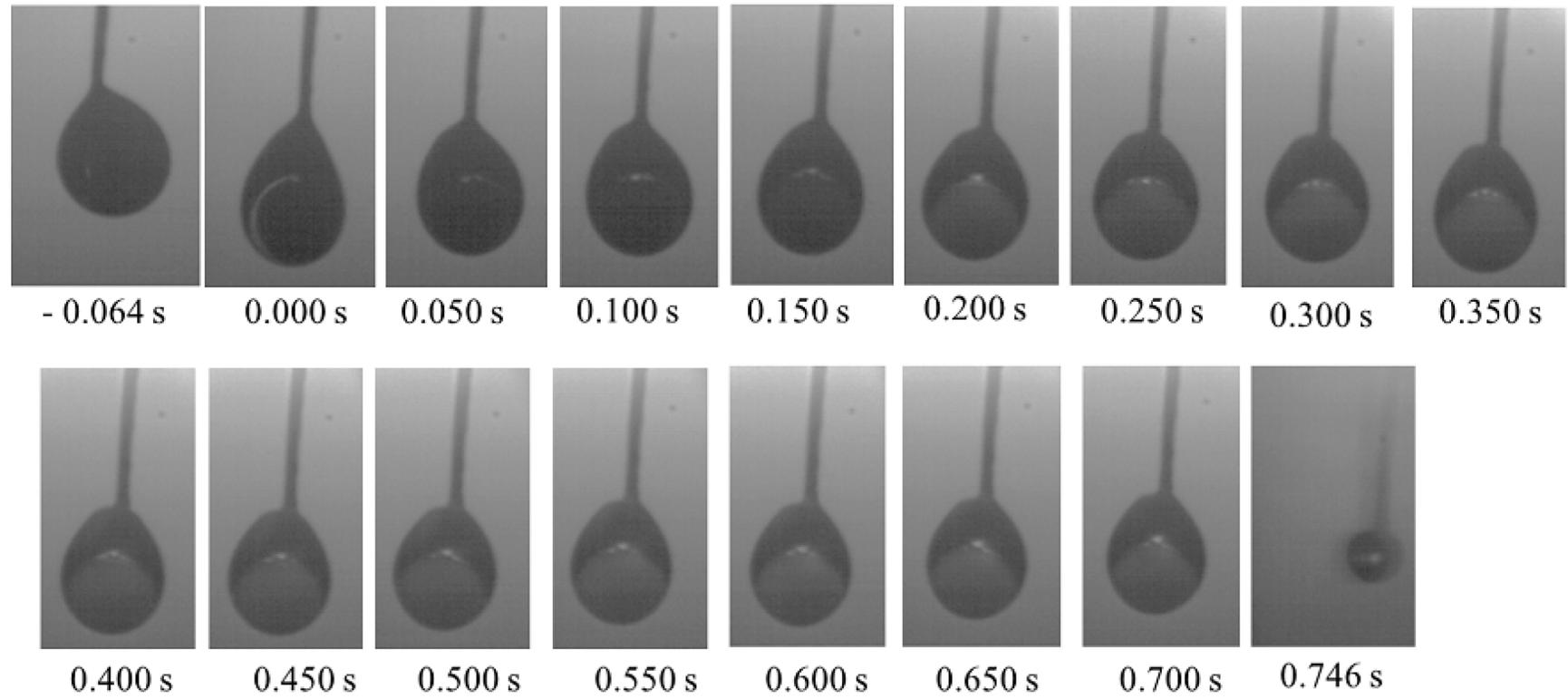


図 3.13 (b) FAME/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生過程の液滴の経時変化

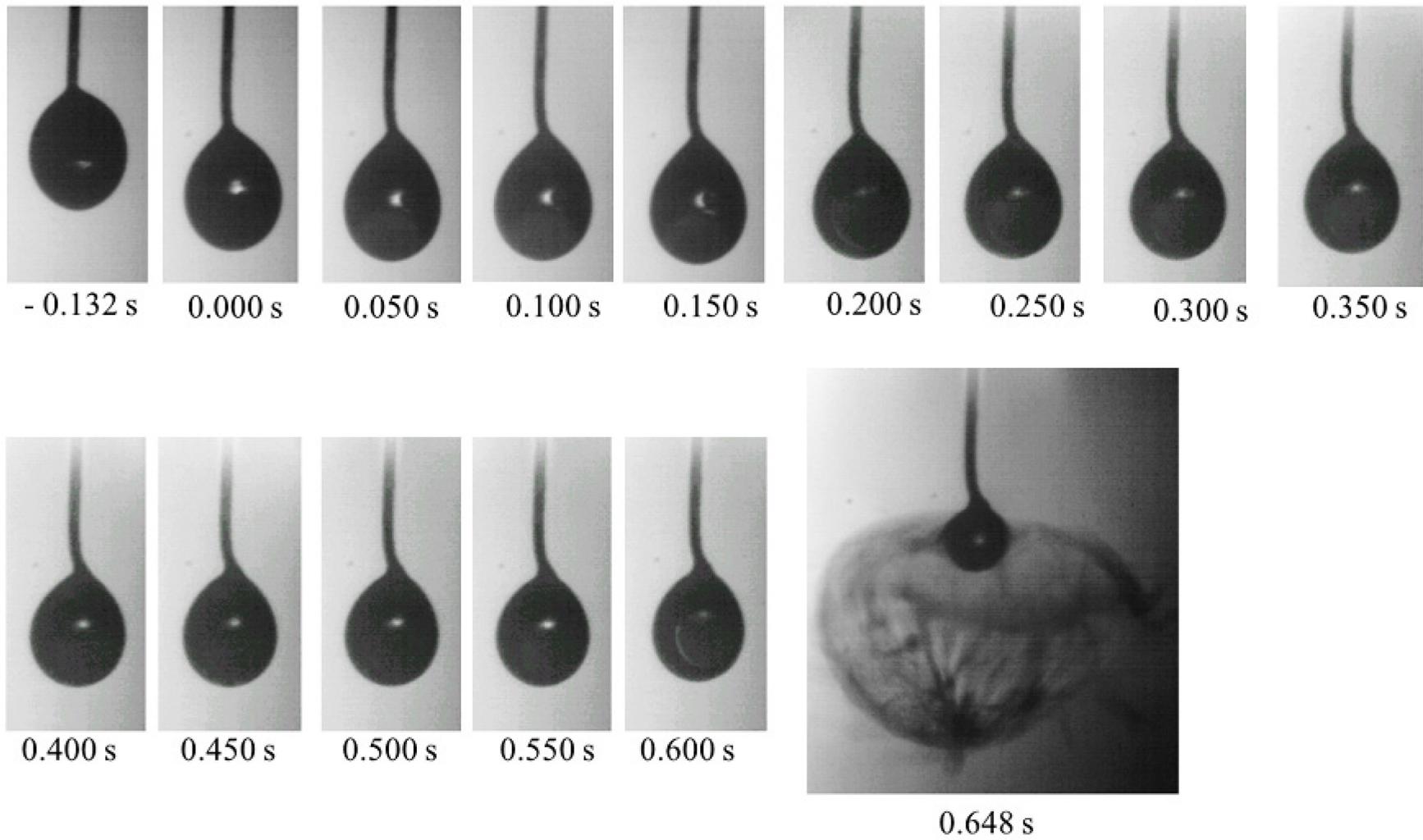


図 3.13 (c) OME/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生過程の液滴の経時変化

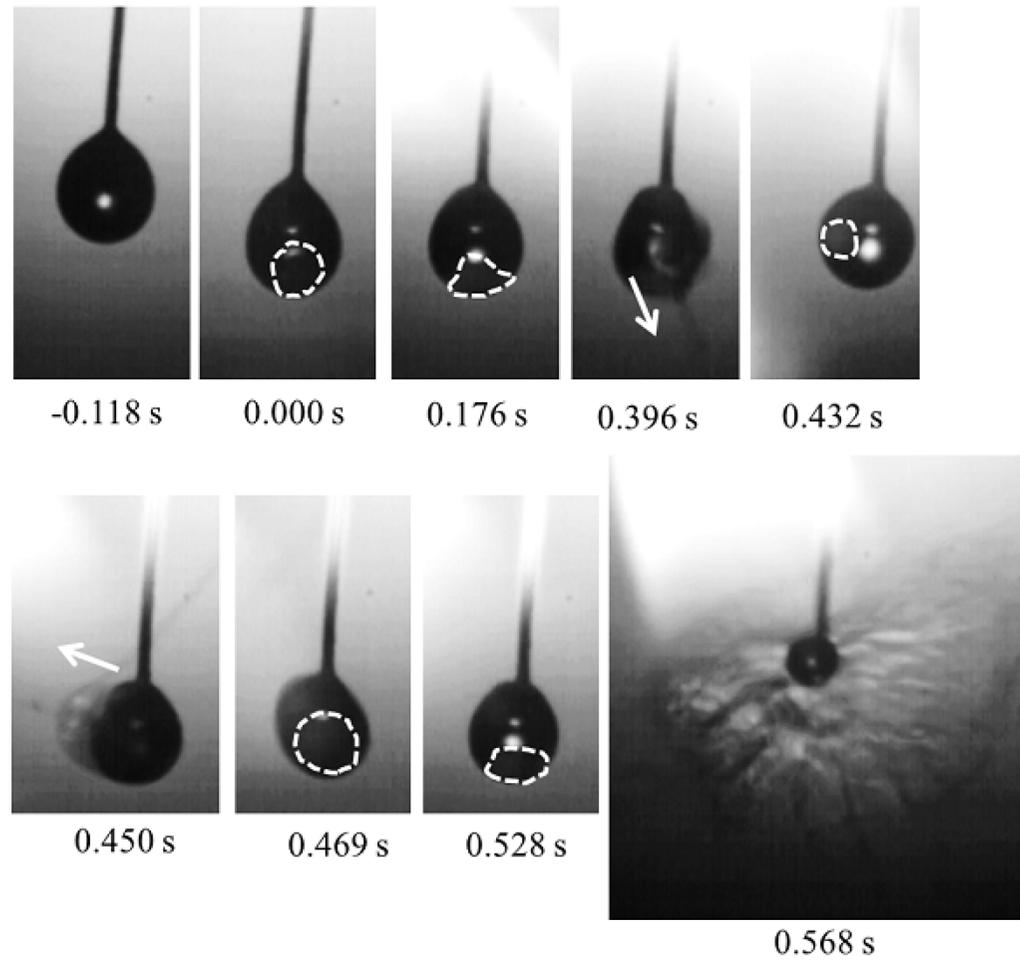


図 3.14 OME/水エマルジョン液滴におけるパフィンクの発生を伴うマイクロ爆発発生液滴

液滴寿命分布をワイブルプロット上に示し統計的手法を用いて検討を試みる。図 3.15 は FAME/水エマルジョン燃料液滴のマイクロ爆発発生待ち時間分布に対する含水率の影響をワイブルプロット上にプロットしたものである。縦軸は待ち時間の分布関数 F 、横軸はマイクロ爆発発生までの待ち時間 τ_w である。ここで発生待ち時間 τ_w は式 (3.1) に示す全待ち時間 τ_t から最小待ち時間 τ_0 を除いたものである。最小待ち時間は全待ち時間分布曲線の立ち上がり部分とした。図 3.15 より含水率 $C_w = 0.30$ において形状母数は $m = 1.0$ の直線で近似できることから発生要因偶発型であり、マイクロ爆発は液滴の温度は一定期間において発生していることがわかる。含水率 $C_w = 0.20$ において形状母数は $m = 2.0$ の直線で近似できることから発生要因増加型であることがわかる。このことからマイクロ爆発は液滴温度の上昇過程において発生していることがわかる。

図 3.16 に OME/水エマルジョン燃料液滴のマイクロ爆発発生待ち時間分布に対する含水率の影響をワイブルプロット上にプロットしたものを示す。図 3.16 より、含水率 $C_w = 0.30$ において形状母数は $m = 0.8$ の直線で近似できることから発生要因内在型であり、現象の発生要素があらかじめ系に内在していることが考えられる。含水率 $C_w = 0.20$ において形状母数は $m = 1.0$ の直線で近似できることから発生要因偶発型であることがわかる。したがって、マイクロ爆発は液滴の温度は一定期間において発生していることがわかる。他方で含水率 $C_w = 0.10$ において形状母数は $m = 0.28$ と 2.0 の折れ線で近似できることから複合型ワイブルプロットであり、性状の異なる発生要因に基づく可能性が高い。

以上のように液滴寿命分布や、液滴寿命分布をワイブルプロット上にプロットした際に、FAME 系エマルジョン燃料と直鎖炭化水素である n -ヘキサデカン/水エマルジョン燃料に違いが生じた理由として、FAME の分子構造が有する、親水性、親油性が影響したことにより二次微粒化の発生過程に相異が生じたと考えられる。

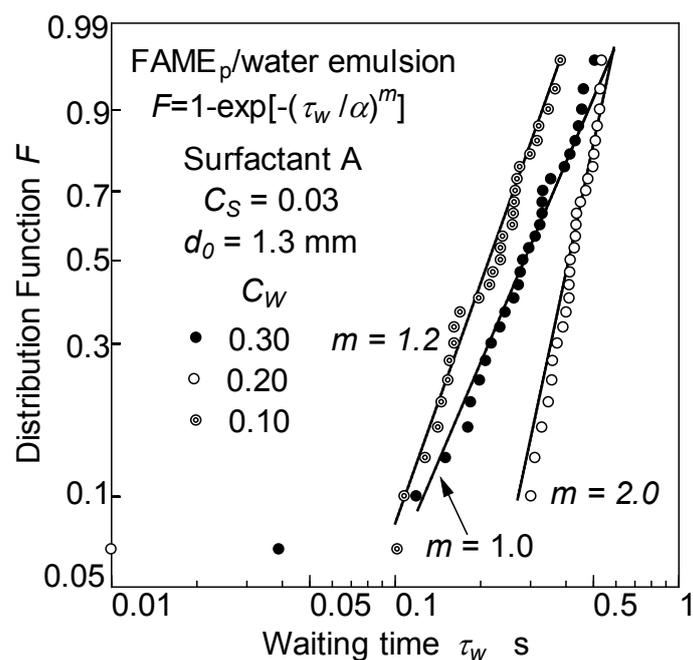


図 3.15 ワイブルプロット上に示した FAME/水エマルジョン液滴における待ち時間分布

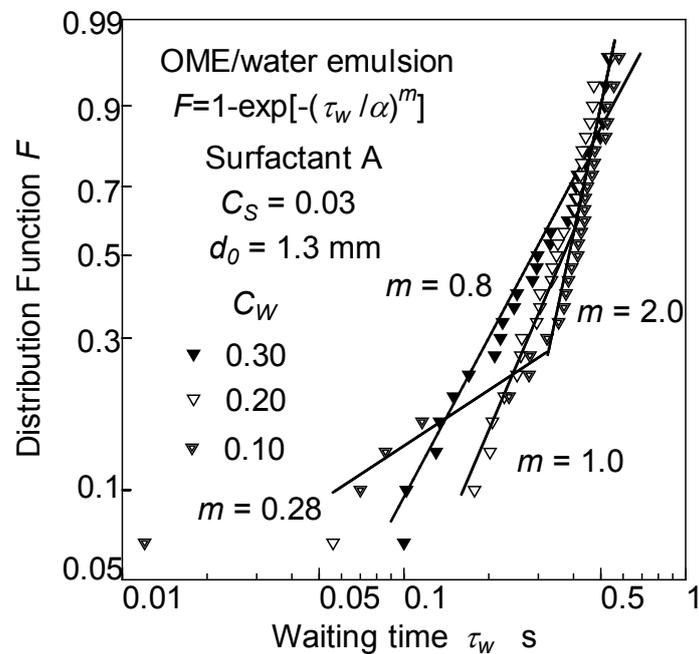


図 3.16 ワイブルプロット上に示した OME/水エマルジョン液滴における待ち時間分布

3.3.3 OME/水エマルジョン燃料に対する n-ヘキサデカン添加が二次微粒化に与える影響

本項ではベース燃料を OME とした OME/水エマルジョン燃料に n-ヘキサデカンを添加した液滴に対して燃焼実験を行った。まず OME の体積割合を一定とし、純水と n-ヘキサデカンの体積割合を変化させた場合の検討を行う。

図 3.17 に OME/水エマルジョン液滴における液滴寿命分布に対する n-ヘキサデカン添加の影響を示す。図 3.17 より、n-ヘキサデカンの体積割合が 0.30 および 0.25 である場合、液滴寿命分布に対する n-ヘキサデカン添加の影響は小さいことがわかる。n-ヘキサデカンの体積割合を 0.20 とした場合、液滴寿命分布の立ち上がり位置が右方へ移動している。さらに n-ヘキサデカンを 0.15 添加すると液滴寿命分布は他と比べ長くなる傾向になる。このように、ベース燃料の体積割合を一定とした混合エマルジョンにおいては n-ヘキサデカンの体積割合を 0.15 とした時点より液滴寿命分布に対して大きく影響を及ぼすことが確認できた。

OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生割合と OME/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生過程について比較したものを図 3.18 に示す。Y 軸はマイクロ爆発発生割合、X 軸は含水率、U 軸は n-ヘキサデカンの体積割合を示している。図 3.18 より n-ヘキサデカンを添加することでマイクロ爆発の発生割合が高くなることがわかる。また、n-ヘキサデカン添加に伴いマイクロ爆発発生割合はその添加割合によらず高い値で示されていることから、n-ヘキサデカンの添加割合はマイクロ爆発発生割合に大きな影響を及ぼさないと考えられる。このようにマイクロ爆発発生割合が高くなった理由として、凝集した水相の位置が関係したものと考えられる。図 3.19 に OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生までの燃焼過程を示す。なお、液滴内部の様子を明確にしやすくするために画像の輝度を変更している。図 3.19 は図 3.13 (c) の OME/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生までの燃焼過程と比べ、凝集した水相の位置が、より液滴内部に存在していることがわかる。これにより、マイクロ爆発が発生しやすくなったと考察した。

図 3.20 に図 3.17 の OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴における液滴寿命分布をワイブルプロット上にプロットしたものを示す。図 3.20 より、n-ヘキサデカンを添加していない含水率 $C_w = 0.30$ においては、形状母数は $m = 1.0$ の直線で近似できることから発生要因偶発型であることがわかり、マイクロ爆発は液滴の温度は一定期間において発生していることがわかる。他方で、n-ヘキサデカンの体積割合を 0.05, 0.10 とした場合、形状母数は $m = 0.8$ の直線で近似できることから発生要因内在型であり、現象の発生要素があらかじめ系に内在していることが考えられる。n-ヘキサデカンの体積割合を 0.15 とした場合、形状母数は $m = 0.80$ と 2.0 の折れ線で近似できることから複合型ワイブル分布であり、性状の異なる発生要因に基づく可能性が高い。これらより n-ヘキサデカンの体積割合を 0.15 としたときよりエマルジョン液滴の二次微粒化過程に大きな影響を及ぼすと推察される。

このように脂肪酸メチルエステルに直鎖炭化水素である n-ヘキサデカンを添加することでマイクロ爆発は発生しやすくなることがわかった。また、n-ヘキサデカンを添加することで、燃焼過程において水相の凝集に相異があることがわかった。

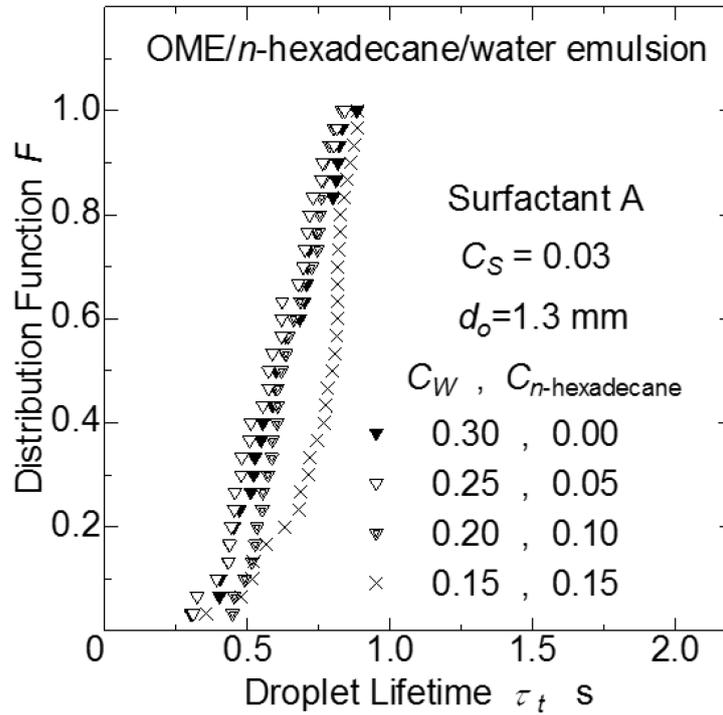


図 3.17 OME/*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

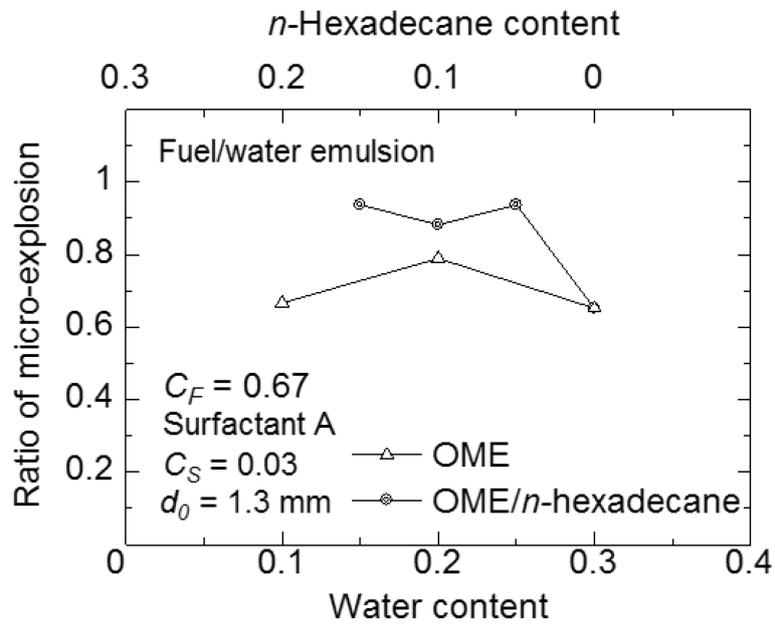


図 3.18 OME/*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生割合と含水率の関係

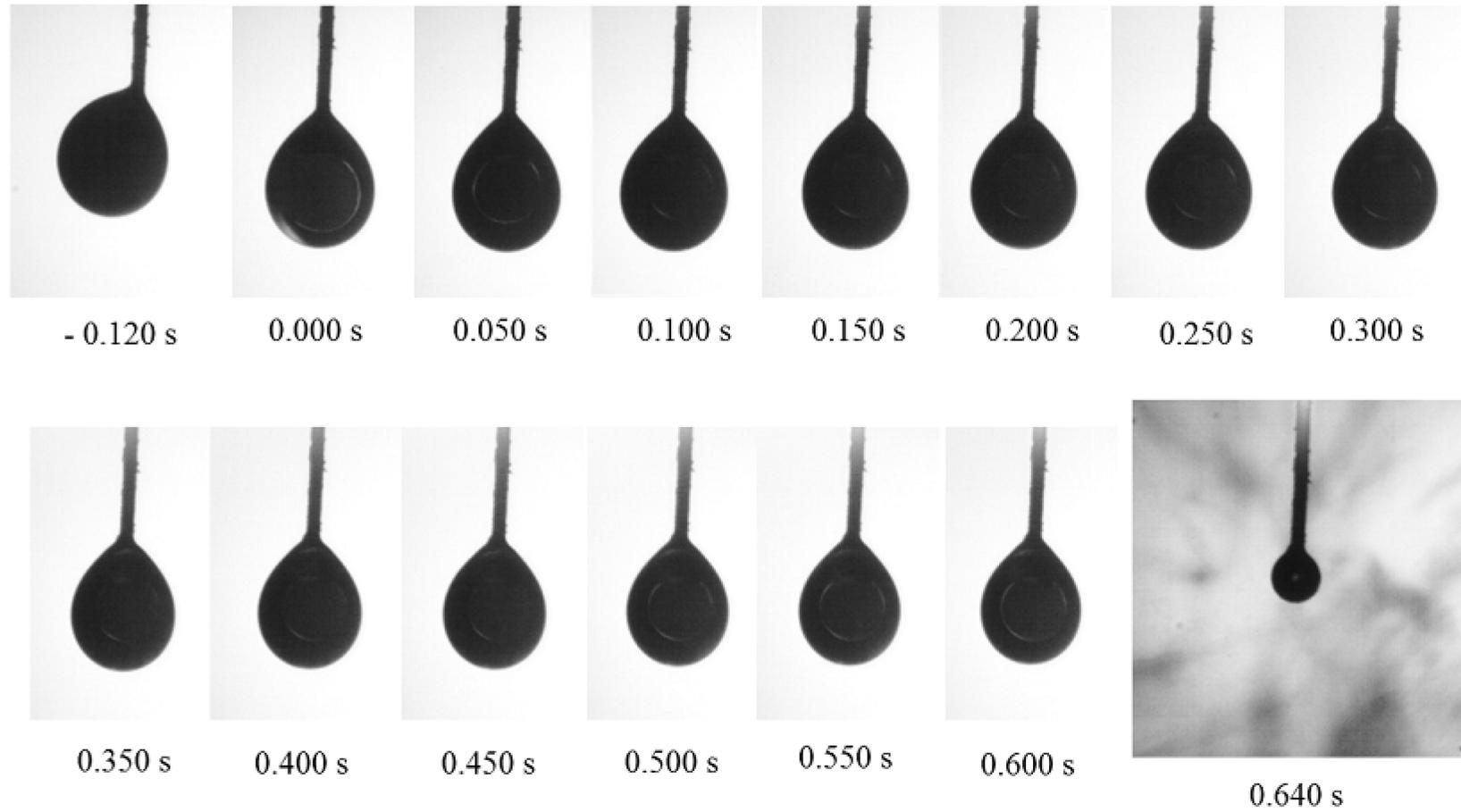


図 3.19 OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生過程の液滴の経時変

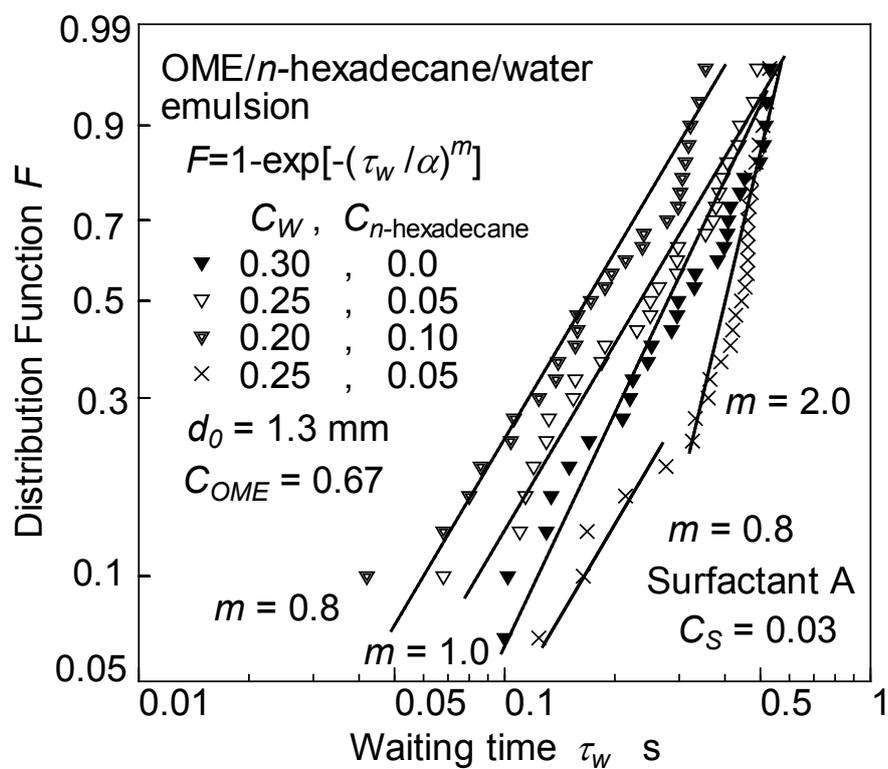


図 3.20 ワイブルプロット上に示した OME/n-へキサデカン/水エマルジョン液滴における待ち時間分布

次に、純水の体積割合を一定とした場合の OME/水エマルジョン液滴における n-ヘキサデカン添加の影響を検討する。

図 3.21 に OME 水エマルジョン液滴における液滴寿命分布に対する n-ヘキサデカン添加の影響を示す。n-ヘキサデカン添加に伴い、液滴寿命は長くなる傾向にあることがわかる。これは n-ヘキサデカンを添加する割合が比較的高く、図 3.10 および図 3.11 の OME と n-ヘキサデカンの液滴寿命では n-ヘキサデカンの方が長いため、これが影響したものと考えられる。

図 3.22 に OME/水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生割合と n-ヘキサデカン添加割合の関係を示す。縦軸はマイクロ爆発発生割合、横軸は n-ヘキサデカンの添加割合である。先述の図 3.18 と同様に、図 3.22 においても n-ヘキサデカンを添加するとマイクロ爆発の発生割合は高くなることわかる。これは、先述の凝集した水相の位置がより液滴内部に位置する傾向が同様に確認でき、これが影響したものと考えられる。

以上のことより、脂肪酸メチルエステル/水エマルジョンに対して直鎖炭化水素として n-ヘキサデカンを添加すると、その添加に伴い液滴寿命分布は長くなる傾向にあることが示されるとともに、マイクロ爆発発生割合が高くなることがわかった。

図 3.23 に液滴寿命分布をワイブルプロット上にプロットしたものを示す。図 3.23 より n-ヘキサデカン添加割合を 0.20, 0.60 としたとき、形状母数 $m = 1.0$ の直線で近似することが出来るため、発生要因偶発型であることがわかる。したがって、マイクロ爆発は液滴の温度は一定期間において発生していることがわかる。一方で n-ヘキサデカン添加割合を 0.40 としたとき折れ線で近似でき、複合型のワイブル分布であることがわかる。このように n-ヘキサデカン添加割合を 0.40 としたとき折れ線の複合型ワイブル分布で近似できた理由として脱気処理を行っていないことが考えられる。今回使用したエマルジョン燃料は脱気処理を行っておらず、また文献²⁾より、脱気処理を行わない場合、複合型ワイブル分布で近似できることが知られているため、脱気処理が影響したものと考えられる。OME の体積割合を 0.70 としたとき、形状母数 $m = 0.5$ および 1.0 の折れ線で近似でき、複合型のワイブル分布であることがわかる。なお、このとき発生要因の異なる点が存在することがわかる。

上記の通り、FAME に n-ヘキサデカンを添加することでマイクロ爆発は発生しやすくなること、n-ヘキサデカンの添加割合の増加に伴い液滴寿命が長くなることがわかった。また、一つの液滴に対してパフィンングの回数を数えると、その数は増加することがわかった。

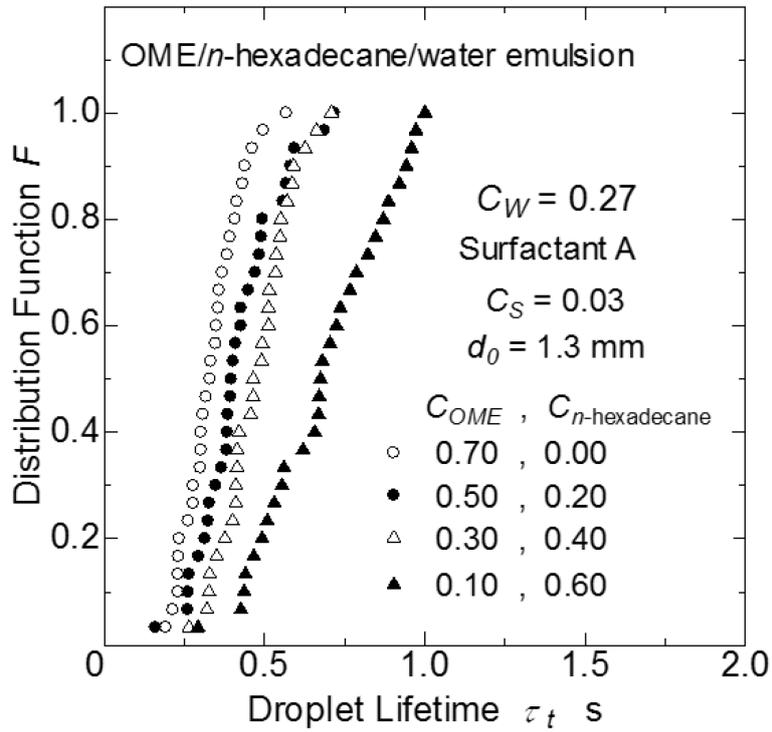


図 3.21 OME/*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

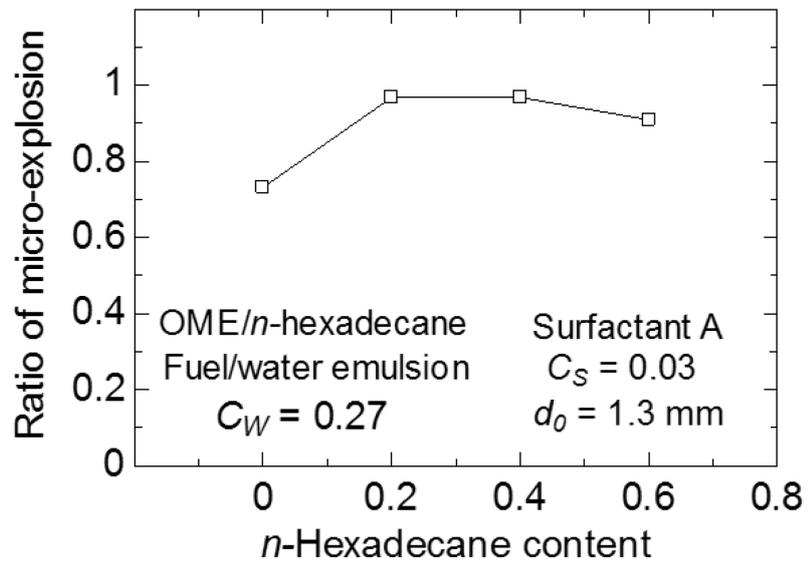


図 3.22 OME/*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生割合と含水率の関係

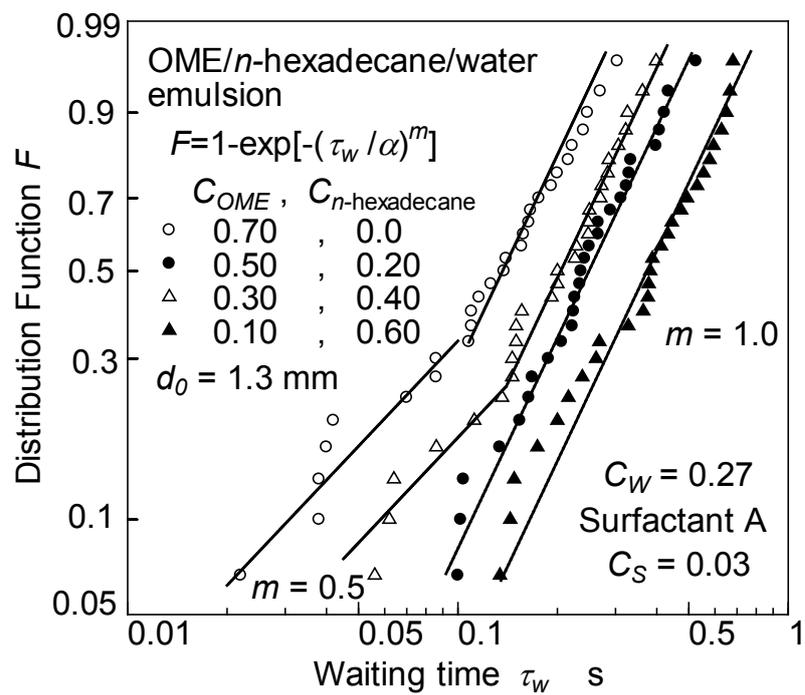


図 3.23 ワイブルプロット上に示した

OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴における待ち時間分布

3.3.4 OME/水エマルジョン燃料に対するエタノール添加の影響

本項では OME/水エマルジョン燃料を調製し、そこへアルコールとしてエタノールを添加した液滴に対して燃焼実験を行った。

図 3.24 に示された OME/水エマルジョン液滴における液滴寿命分布に対するエタノール添加の影響を示す。図 3.24 より、エタノールを体積割合 $C_e = 0.10$ 添加すると液滴寿命分布が短くなることが分かる。これはエタノールの沸点はエマルジョン燃料中の純水よりも低いため、マイクロ爆発発生までの時間が短くなったためであると推察できる。

図 3.25 に OME/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生の待ち時間分布に対するエタノール添加の影響をワイブルプロット上にプロットしたものを示す。エタノールを添加していない場合、形状母数は $m = 1.0$ の直線で近似できることから発生要因偶発型であることがわかる。図 3.24 や図 3.20, 図 3.23 より、エマルジョン燃料における体積割合のわずかな違いは、ワイブル分布に対する影響は小さいといえる。他方で、エタノールの体積割合を $C_e = 0.10$ として添加すると形状母数 $m = 0.5$ および 1.0 の折れ線で近似できることから複合型ワイブル分布であり、性状の異なる発生要因に基づく可能性が高い。

このように OME/水エマルジョン燃料にエタノールを 0.10 添加すると、液滴寿命が短くなることや、ワイブル分布に対して影響があることがわかった。

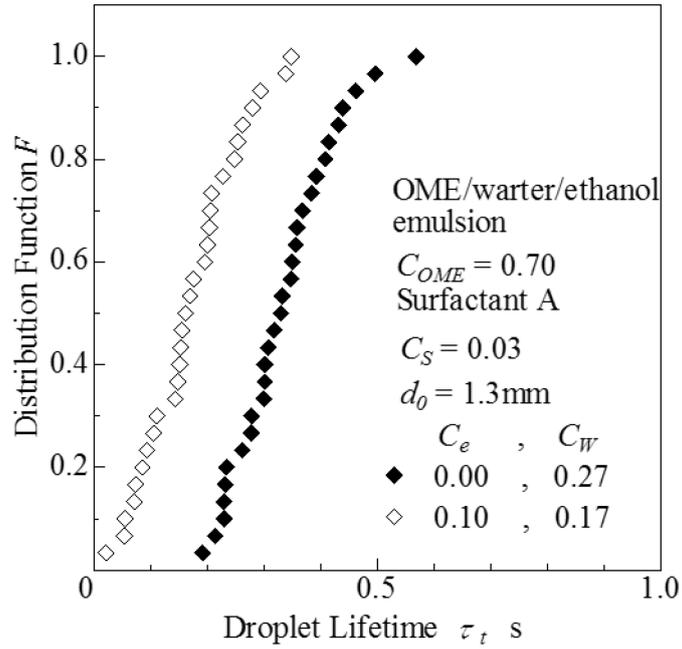


図 3.24 OME/水/エタノールエマルジョン液滴の液滴寿命分布に対する含水率の影響

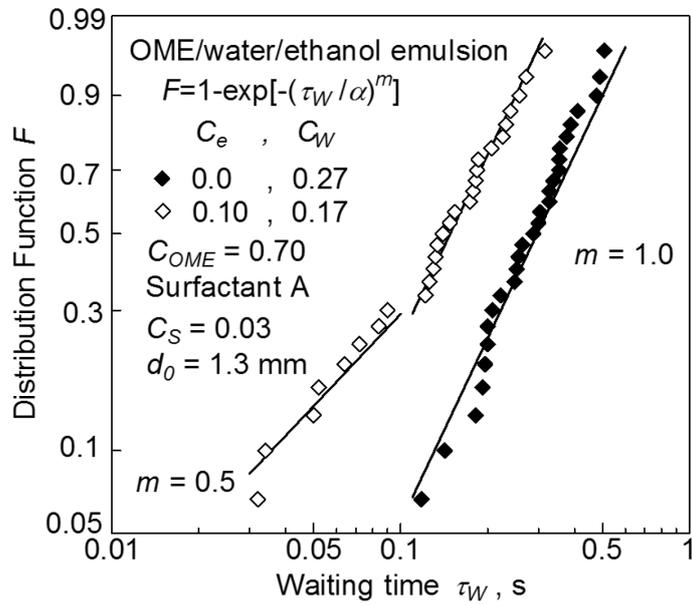


図 3.25 ワイブルプロット上に示した OME/水/エタノールエマルジョン液滴における待ち時間分布

3.3.5 OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料に対するエタノール添加の影響

OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料を調製し、ここへアルコールとしてエタノールを添加した液滴に対して燃焼実験を行った。なお、OME と n-ヘキサデカンの体積割合を、それぞれ 0.10, 0.60 とした場合のエマルジョン燃料の調製において、ホモジナイザで長時間攪拌させてもエマルジョン化しなかったため、燃焼実験は行うことはできなかった。

図 3.26 に OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴における液滴寿命分布に対するエタノール添加の影響を示す。図 3.26 より n-ヘキサデカンの添加割合の増加に伴い液滴寿命が長くなる傾向にある。これは図 3.21 におけるエタノールを添加していない純水の体積割合を一定とした OME/n-ヘキサデカン/水エマルジョン燃料の液滴寿命と同様の傾向である。また同じく図 3.26 と図 3.21 を比較すると、それぞれの条件においてエタノールを体積割合において $C_e=0.10$ 添加すると、エタノールを添加していない場合と比べ、液滴寿命分布が短くなるのが分かる。これはエタノールの沸点はエマルジョン燃料中の純水よりも低いため、マイクロ爆発発生までの時間が短くなったためであると考えられる。

図 3.27 に OME 水エマルジョン液滴におけるマイクロ爆発発生割合と n-ヘキサデカン添加割合の関係を示す。エタノールの添加した場合としていない場合を比較すると、エタノールの添加に伴いマイクロ爆発発生割合は低くなるのがわかる。これはマイクロ爆発発生過程においてパフィンクの発生する回数が増加したためであると思われる。ハイスピードカメラ静止画の図 3.28 を見ると燃料液滴内に小さな水相が複数個存在していることがわかる。なお、液滴内部の様子を明確にしやすくするために画像の輝度を変更している。このように小さな水相が複数個存在する現象は、複数の液滴に生じている。これら小さな水相がパフィンクとして液滴外へ噴出しやすくなり、パフィンクの発生回数が増加したものと思われる。

図 3.29 に図 3.26 の液滴寿命分布をワイブルプロット上にプロットしたものを示す。OME と n-ヘキサデカンの体積割合を、それぞれ 0.50, 0.20 とした場合、n-ヘキサデカンを添加していない場合と同様に形状母数が $m=0.50$ と 1.0 の折れ線で近似できることから複合型ワイブル分布で近似でき、このとき性状の異なる発生要因に基づく可能性が高い。また、OME と n-ヘキサデカンの体積割合を、それぞれ 0.30, 0.40 とした場合、これまでと同じく折れ線で近似でき、形状母数は $m=0.35$ と 0.50 である。しかし、n-ヘキサデカンの添加する体積割合を 0.20, 0.40 としたときは発生要因の異なる点が存在していることがわかる。

このように脂肪酸メチルエステル/水エマルジョン燃料にエタノールを添加すると、液滴寿命が短くなることや、ワイブル分布は折れ線で近似されやすくなることがわかった。

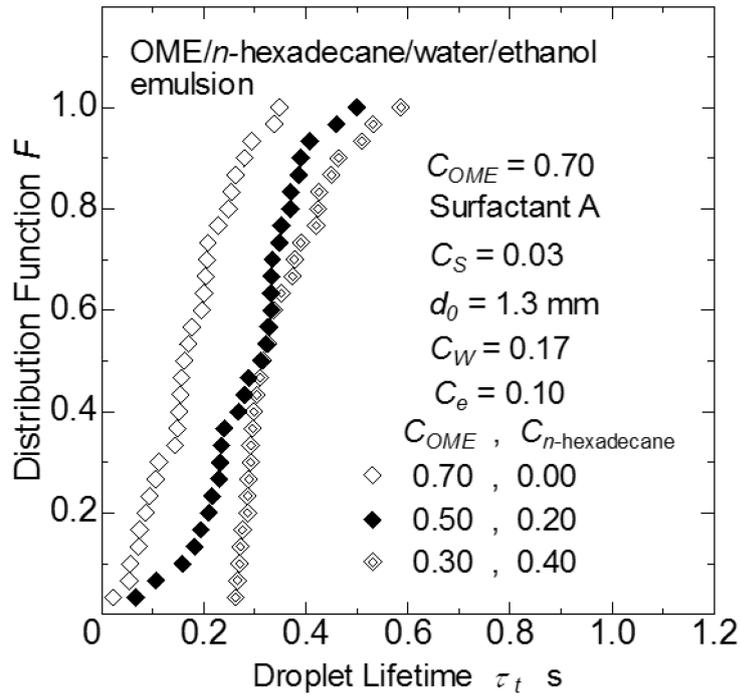


図 3.26 OME/*n*-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴の
液滴寿命分布に対する含水率の影響

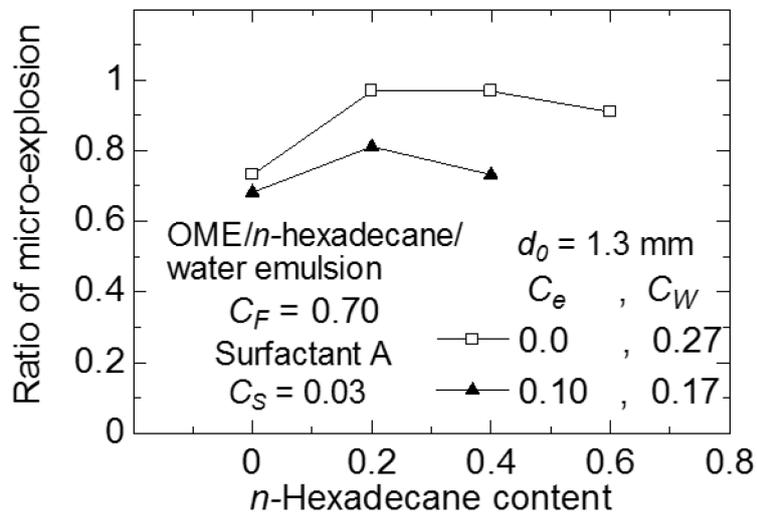


図 3.27 OME/*n*-ヘキサデカン/水エマルジョン液滴のマイクロ爆発発生割合
と含水率の関係に対するエタノール添加の影響



図 3.28 OME/n -ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴における
マイクロ爆発発生過程の液滴の様子

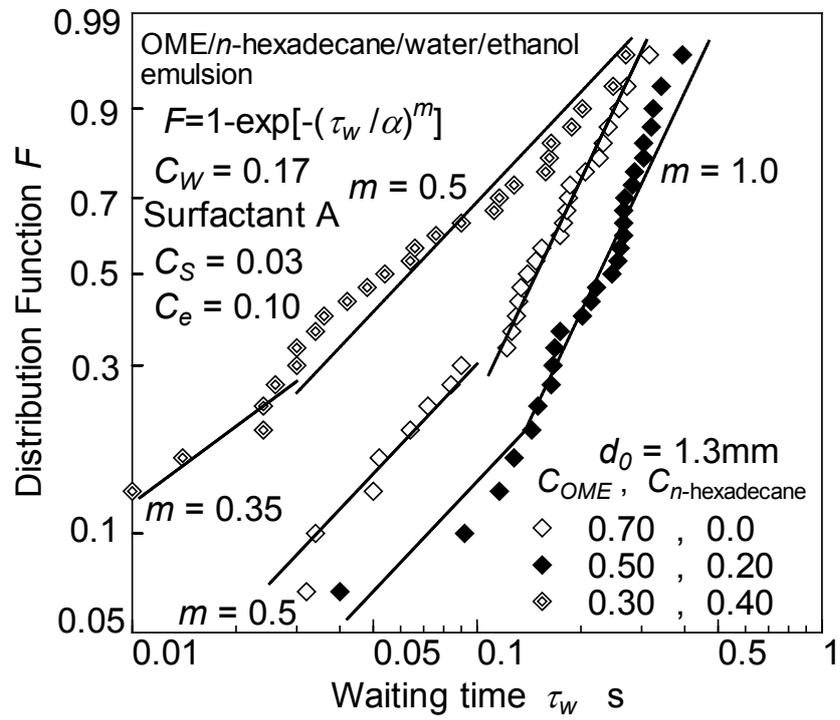


図 3.29 ワイブルプロット上に示した

OME/*n*-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴における待ち時間分布

3.4 結言

BDF を模した成分である FAME および OME をエマルジョン化して液滴燃焼実験を行い以下の知見を得た。

- (1) ベース燃料を FAME 系と n-ヘキサデカンとした燃料油/水エマルジョン液滴の液滴寿命を比較した時、各含水率において FAME 系は n-ヘキサデカンよりも短くなる傾向にある。
- (2) FAME・OME/水エマルジョン燃料に添加する n-ヘキサデカンの体積割合の増加に伴い、液滴寿命分布は長くなる傾向にある。これは FAME 系/水エマルジョン燃料と n-ヘキサデカン/水エマルジョンの液滴寿命を比較すると n-ヘキサデカン/水エマルジョンが長い傾向であるためと考えられる。
- (3) FAME・OME/水エマルジョン燃料に n-ヘキサデカンを添加すると、マイクロ爆発が発生しやすくなる。これは、単一液滴燃焼過程において凝集した水相の位置が液滴の、より内部に存在しているためであると考えられる。
- (4) FAME・OME/水エマルジョン燃料系においてワイブルプロットを作成すると複合型ワイブルプロットとなるケースが確認できた。
- (5) n-ヘキサデカンをベース燃料としたエマルジョン燃料のマイクロ爆発発生要因は発生確率増加型であったが、FAME・OME/水エマルジョン燃料では発生要因偶発型、並びに発生要因内在型であり、燃料の成分によってマイクロ爆発発生要因が異なる可能性がある。

第4章 総合考察

第2章においては、炭化水素/水エマルジョンにおいて、水成分の一部をエタノール代替した場合の液滴燃焼時のマイクロ爆発発生への影響を調べた。待ち時間を $\tau_0 + \tau_w$ に分離したうえで、後者はワイブル分布によって整理できることを示し、エタノール添加は相分離に影響を及ぼしていること、マイクロ爆発強度は液滴温度が支配的あることなどを明らかにした。第3章では、ベース燃料成分の一部またはすべてを炭化水素からBDF成分に変化させた場合のマイクロ爆発発生への影響を調べた。ここでも上記と同様に、待ち時間を $\tau_0 + \tau_w$ に分離したうえで、後者はワイブル分布によって整理できることが明らかとなった。一方でワイブル分布では、前者とは異なる様相を示している。両者の総括として、本章では、炭化水素/水エマルジョン、およびOME/水エマルジョンにおいて、エタノールを添加した場合のマイクロ爆発発生率 J を検討して考察することにより、二次微粒化を有効にするための燃料設計上の指針について検討する。

図4.1は、 n -ヘキサデカン/水エマルジョン液滴燃焼時のマイクロ爆発発生率の経時変化を示す。横軸は、式(2.2)に示した待ち時間であり、図2.9における分布関数の起点 τ_0 に図2.13における τ_w を加えた、マイクロ爆発発生までの待ち時間である。縦軸は図2.13のワイブルプロットの直線より算出した。初期液滴直径は1.3mmの結果を示す。図2.11に示すとおり、形状母数 m は本実験条件のなかでは2.0であることから、式(1.5)で示されるマイクロ爆発発生率は、 τ_w の進行とともに一次関数で増加する。既往の検討においては、マイクロ爆発発生率は温度が一定割合で増加した場合、指数関数的に増大すること、および低沸点成分の体積に比例する²⁾ことが知られている。本研究では、低沸点成分は二次液滴として母液滴内に保有されていることから、その体積は大きく変化しているとは考えにくい。以上のことから、マイクロ爆発発生率は温度上昇に伴う結果であり、かつその温度上昇過程は一次関数的な増加ではなく、その増加割合が減少する過程に相当していると考えられる。

図4.2には、OME/水エマルジョンにエタノールを添加した場合の液滴燃焼時のマイクロ爆発発生率の経時変化が示されている。図は、図3.25より得た τ_0 および図3.26で近似したワイブルプロットの近似直線に基づき、算出したものである。なお図3.26に示すとおり、ワイブルプロットは複合型ワイブル分布を示していることから、折れ線前半の発生要因内在型に分類される。初期における母集団は1.0であるのに対し、要因転換後の後期における母集団は初期のものより小さく、発生率はその残存率を配慮することが必要である。よって、ここではワイブル分布近似の折点(τ_{ws} , F_s)を読み取り、 J を以下のように算出した。

- 1) 待ち時間が τ_{ws} 以下の領域においては、重み係数1.0として式(1.5)により算出する。
- 2) 待ち時間が τ_{ws} 以上の領域においては、 $1 - F_s$ を重み係数として、式(1.5)に $(1 - F_s)$ を掛け算出する。

図 3.9 のワイブルプロットのとおり，マイクロ爆発発生分布関数は形状母数 $m=0.5$ および 1.0 の 2 本の直線で近似できる．いずれの場合についても図 4.2 に示すとおり J は発生開始初期には減少し，その後，傾きのない一定値となる．

図 4.3 は，図 4.1，図 4.2 における結果から想定されるマイクロ爆発発生物理モデルである．(a) は発生要因増加型に分類される図 4.1 に示した場合であり， n -ヘキサデカン/水エマルジョンで見られるものであり，第 2 章に示したとおり，水の一部をエタノールに代替した場合にも同様な傾向であった．ここでは初期待ち時間として加熱開始から低沸点成分の沸点を超え，蒸気泡発生をし得る過熱度を得るまでの時間と考えられる．その後発生要因は時間とともに増加していくことから，温度が支配していることが主要因であると考えられる．一方で，その温度上昇の増加割合は減少しながら増加していることも推察できる．(b) は OME をベース燃料とした場合のマイクロ爆発発生モデルである．この場合は，初期待ち時間を経たのち，初期の内在要因により蒸気泡が発生し，マイクロ爆発が発生している．かつその内在要因は母集団すべてを消滅させるだけのものではなく，この場合には内在要因により 45% が消滅している．その後，偶発要因による事象発生に移行し， J は一定の値を示す．内在要因としては，本研究では供試燃料は減圧脱気の後実験に供するがそこで残存した溶存気体などが想定できるものの，特定に至っていない．また偶発要因としては低沸点成分の過熱度が考えられる．なおかつそこでの温度は一定と考えられ，液滴燃焼において温度上昇過程終了後の温度一定期間におけるマイクロ爆発と推測できる

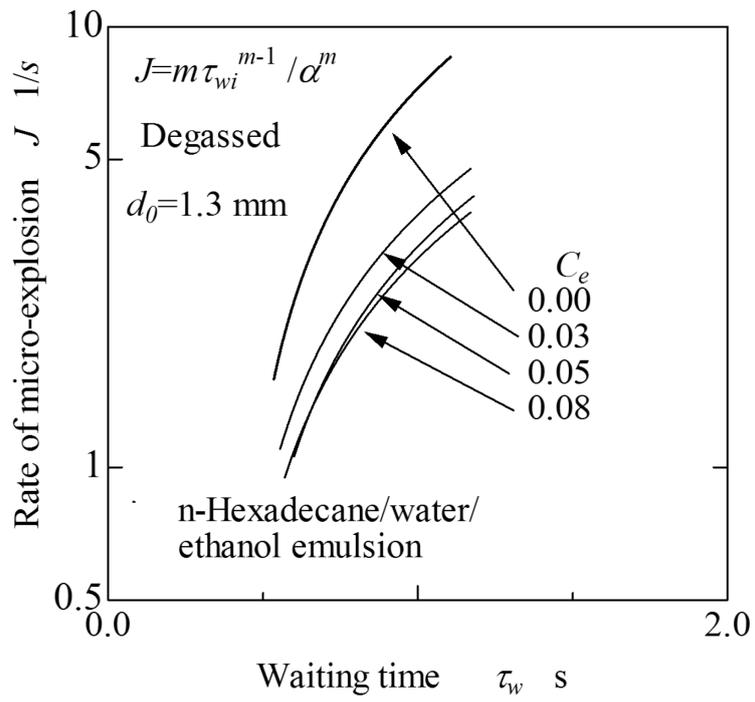
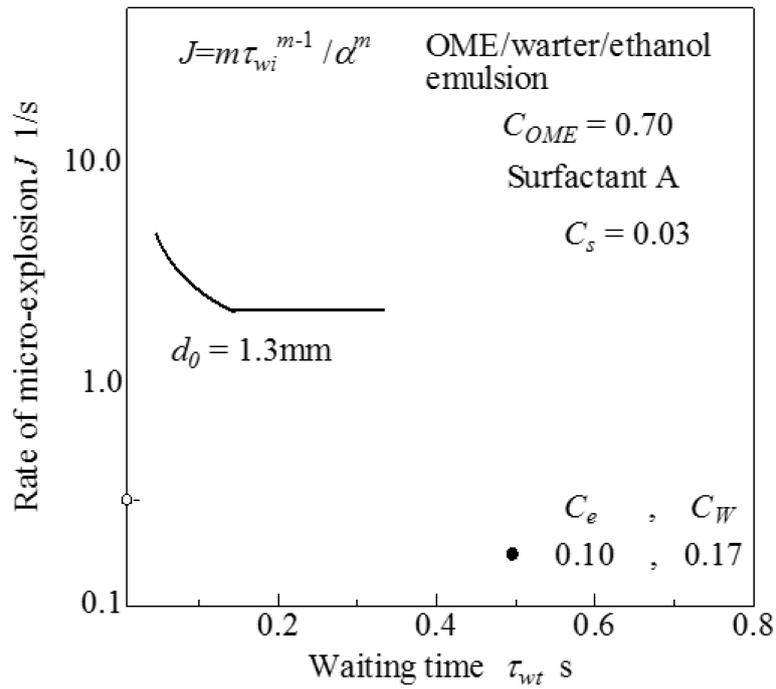
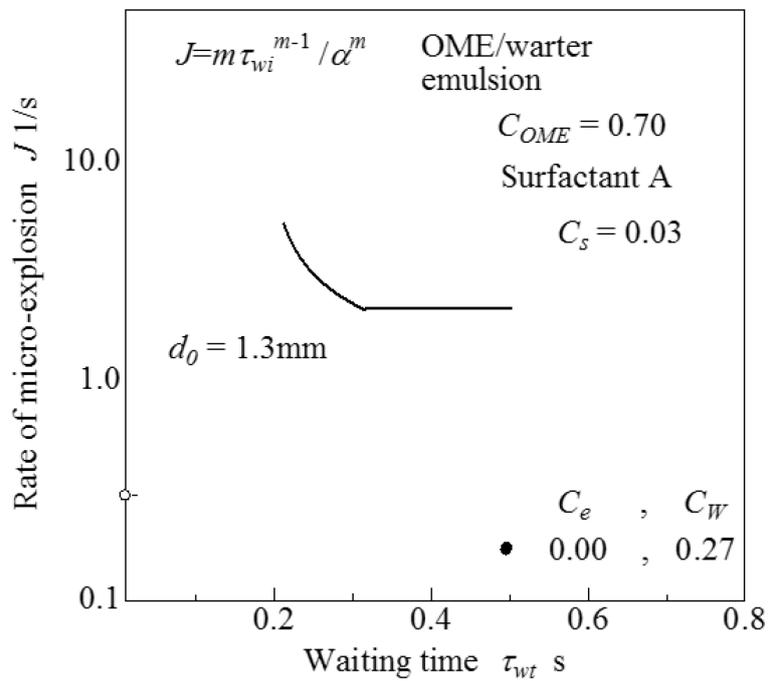


図 4.1 n-ヘキサデカン/水/エタノールエマルジョン液滴燃焼時の
 ミクロ爆発発生率の経時変化

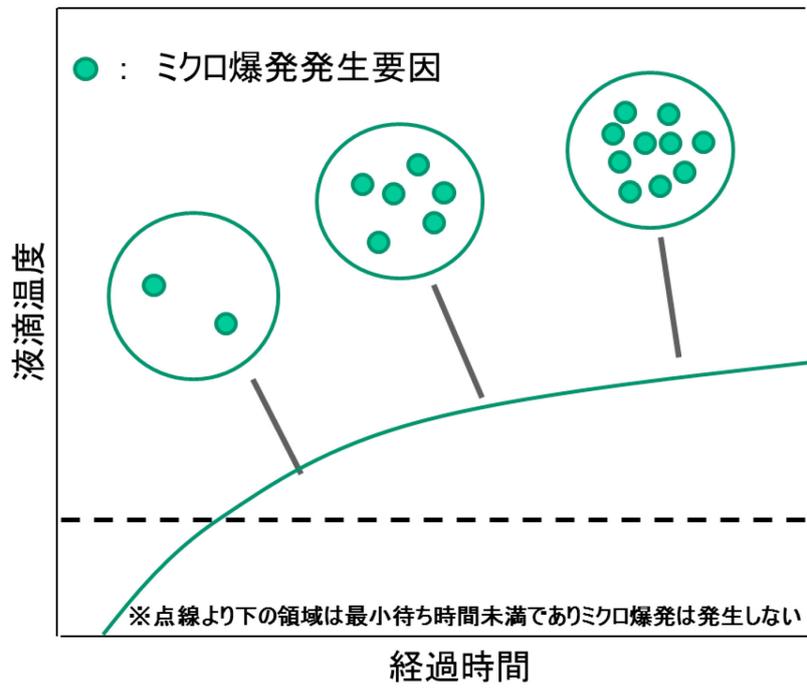


(a) エタノール添加無し

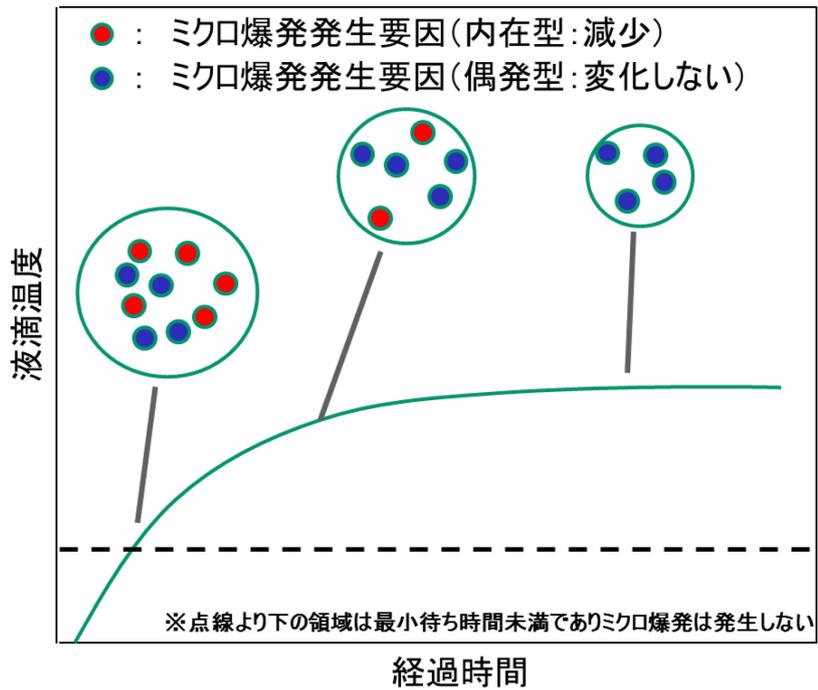


(b) エタノール ($C_e=0.10$) 添加あり

図 4.2 OME/水エマルジョン液滴燃焼時のマイクロ爆発発生率の経時変化



(a) n-ヘキサデカン/水エマルジョンにおけるミクロ爆発発生モデル



(b) OME/水エマルジョンにおけるミクロ爆発発生モデル

図 4.3 液滴燃焼時のミクロ爆発発生モデル

第5章 結論

燃料多様化時代を見据え、エマルジョン化したBDFを実用燃料として供するための基礎的データを取得する目的で本研究を行った。n-ヘキサデカン、FAMEならびにOMEをベース燃料とした供試燃料にエタノールを添加し性状の変化を確認するとともに、ワイブルプロットを用いて統計的にマイクロ爆発発生要因を調査し要因の違いについて考察した。

第2章ではBDF燃料を用いた研究の前段階としてn-ヘキサデカンを用いてエマルジョン燃料を調製し、実験を行った。n-ヘキサデカンエマルジョン燃料に対しエタノールを添加したところマイクロ爆発発生待ち時間は長くなることが確認された。また、ワイブルプロットにてマイクロ爆発発生要因を調査したところエタノール濃度に関わらず形状母数 m は2.0であり発生要因増加型であることが分かった。

実験においてはハイスピードカメラにて燃焼中の液滴を撮影ならびに画像解析を行ったが、エタノールを添加することで燃料液滴の分離した水相に微細な二次液滴が認められることがわかった。エタノール添加が水相分離に与える影響と調査するためにガラス細管加熱実験を行い、エタノール添加によって相分離の開始温度が上昇することを認めた。

以上より、n-ヘキサデカンエマルジョン燃料へエタノールを添加することで相分離に影響を与え、マイクロ爆発発生待ち時間が遅くなることがわかった。

また、AE測定によるマイクロ爆発発生エネルギーの計測では、マイクロ爆発発生エネルギーが液滴温度とともに増大していることを明らかにした。これは噴霧燃焼実験において個々の液滴のAE測定は不可能であるが、代替として温度を測定することでマイクロ爆発発生エネルギーを推測できることを示唆した。

第3章ではBDF燃料としてFAMEおよびOMEエマルジョン燃料に対するn-ヘキサデカンならびにエタノール添加の及ぼす影響について調査した。液滴寿命に着目するとn-ヘキサデカンエマルジョン燃料に比べ、FAME・OMEエマルジョン燃料の方が短いことが分かった。また、液滴寿命の長いn-ヘキサデカン割合を増やすと液滴寿命が延びる傾向が認められ、これらの割合によって液滴寿命および液滴温度に比例するマイクロ爆発発生エネルギーを制御できる可能性がある。さらにエタノールを添加した場合を見ると液滴寿命はn-ヘキサデカンとは反対に短くなることがわかった。水分相の分離についてはn-ヘキサデカンエマルジョン燃料と同様に水相に細かい二次液滴を認め同様の状態であったが、液滴寿命分布が全く逆の性質を示したことは今後の研究課題である。

次にOMEエマルジョン燃料のワイブルプロットを確認すると、n-ヘキサデカンエマルジョン燃料と異なりマイクロ爆発発生要因が多岐にわたることが分かった。特に一部の試料では形状母数 m が途中で変化する複合型のワイブルプロットとなっており、支配的なマイクロ爆発要因が燃焼途中で変化していることを示唆した。この発生要因は多岐にわたっており引き続き検討課題といえる。

第4章ではn-ヘキサデカンエマルジョン燃料とOMEエマルジョン燃料においてエタノ

ールを添加した際のマイクロ爆発発生要因について考察を行った。本研究で取り扱った試料を見ると n-ヘキサデカンエマルジョン燃料と OME エマルジョン燃料ではマイクロ爆発発生要因が大きく異なっている可能性を示唆しており、表面上は同様の現象であるマイクロ爆発においてその内部では発生要因を含め多種の支配的現象に分類できる可能性がある。

エマルジョン燃料を実用に供するには膨大な試料についてその特性を調査し、最適なベース燃料、添加剤の選択およびそれぞれの割合を求める必要がある。そのために、マイクロ爆発発生メカニズムをさらに詳細に調査し、燃料設計において必要な情報とそれを最低限の工数で取得する手法の確立が今後の課題である。また、併せて噴霧燃焼における研究を行い実用段階において燃料設計の妥当性について検討する必要があると考える。

参考文献

- 1) 例えば 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2017, 176 (2017)
- 2) 例えば Kadota, T.; Yamasaki, H., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **28**, 385-404 (2002) .
- 3) Mwangi, J. K.; Lee, W. J.; Chang, Y. C.; Chen, C. Y.; Wang, L. C., *Applied Energy*, **159**, 214-236(2015)
- 4) Lin, C. Y.; Lin, H. A., *Fuel Processing Tech.*, **88**, 35-41 (2007)
- 5) Koc, A. B.; Abdullah, M., *Fuel Processing Tech.*, **109**, 70-77 (2013)
- 6) Fahd, M. E.A.; Wenming, Y.; Lee, P. S.; Chou, S. K. Yap, C. R., *Applied Energy*, **102**, 1042-1049(2013)
- 7) Ogunkoya, D.; Li, S.; Rojas, O. J.; Fang, T., *Applied Energy*, **154**, 851-861 (2015)
- 8) Seifi, M. R.; Hassan-Beygi, S. R.; Ghobadian, B.; Desideri, U.; Antonelli, M., *Fuel*, **166**, 392-399(2016)
- 9) Bhimani, S.; Alvarado, J. L.; Annamalai, K.; Marsh, C., *Fuel*, **113**, 97-106 (2013)
- 10) Hou, M.; Lin, S.;Liu, H.; Lee C. F., *Fuel*, **123**, 218-229 (2014)
- 11) Ochoterena, R.; Lif, A.; Nydén, M.; Andersson, S.; Denbratt, I., *Fuel*, **89**, 122-132 (2010)
- 12) Fu, W. B.; Hou, L. Y.; Wang, L. P.; Ma, F. H., *Fuel Processing Tech.*, **80**, 9-21 (2003)
- 13) Sheng, H. Z.; Chen, L.; Zhang, Z. P.; Wu, C. K.; An, C.; Cheng, C. Q., *Proc. Combust. Institute*, **25**, 175-181 (1994)
- 14) 武田修子, 瀨端学, 井田民男, 日本機械学会論文集 (B編), **74** (743), 1649-1654 (2008)
- 15) Wang, C. H., Liu, X. Q.; Law, C. K., *Combust. Flame*, **56**, 175-197(1984)
- 16) Jackson, G. S.; Avedisian, C. T., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**(16), 2503-2515(1998)
- 17) Chung, S. H.; Kim, J. S., *Proc. Combust. Inst.*, **23**, 1431-1435(1990)
- 18) Kadota, T.; Tanaka, H.; Segawa, D.; Nakaya, S.; Yamasaki, H., *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 2125-2131(2007)
- 19) Tarlet, D.; Mura, E.; Josset, C.; Bellettre, J.; Allouis, C.; Massoli, P., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **77**, 1043-1054(2014)
- 20) Hou, S. S.; Rizal, F. M.; Lin, T. H.; Yang, T. Y.; Wan, H. P., *Fuel*, **113**, 31-42 (2013)
- 21) Ghamari, M.; Ratner, A., *Fuel*, **178**, 63-70 (2016)
- 22) Tsue, M.; Kadota, T.; Segawa, D.; Yamasaki, H., *Proc. Combust. Inst.*, **26**, 1629-1635 (1996)
- 23) Segawa, D.; Yamasaki, H.; Kadota, T.; Tanaka, H.; Enomoto, H.; Tsue, M., *Proc. Combust. Inst.*, **28**, 985-990 (2000)
- 24) 山崎博司, 今村宰, 古川茂樹, 小幡義彦, 氏家康成, *J. Jpn. Inst. Energy*, **93**, 127-134(2014)
- 25) Qi, D.H.; Bae C.; Feng, Y.M.; Jia, C.C.; Bian, Y.Z., *Fuel*, **107**, 958-964(2010)
- 26) Hansdah, D.; Murugan, S.; Das, L.M., *Alexandria Engineering Journal*, **52**, 267-276 (2013)

- 27) Rakopoulos, D.C.; Rakopoulos, C.D.; Papagiannakis, R.G.; Kyritsis, D.C., *Fuel*, **90**, 1855–1867 (2011)
- 28) Senthil Kumar, M.; Kerihuel, A.; Bellettre, J.; Tazerout, M., *Fuel*, **85**, 2646–2652(2006)
- 29) 稲垣和久, 水田準一, 高鳥芳樹, 釘本恒, 植田玲子, 自動車技術会論文集 **48-6**, No.20174830, 1165-1170 (2017)
- 30) Bhimani, S.; Alvarado, J. L.; Annamalai, K.; Marsh, C., *Fuel*, **113**, 97–106(2013)
- 31) Lasheras, J. C.; Fernandez-Pello, A. C.; Dryer, F. L., *Proc. Combust. Inst.*, **18**, 293-305(1981)
- 32) Lasheras, J. C.; Yap, L. T.; Dryer, F. L., *Proc. Combust. Inst.*, **20**, 1761-1772(1984)
- 33) Shinjo, J.; Xia, J., *Proc. Combust. Inst.*, **36**, 2513-2521(2017).
- 34) Watanabe, H.; Harada, T.; Matsushita, Y.; Aoki, H.; Miura, T., *Int. J. Heat Mass Trans.*, **52**, 3676-3684(2008)
- 35) Pan, K. L.; Chiu, M. C., *Fuel*, **113**, 757-765(2013)
- 36) Shaddix, C.; Tennison, P., *Proc. Combust. Inst.*, **27**, 1907-1914(2011).
- 37) Suzuki, Y.; Harada, T.; Watanabe, H.; Shoji, M.; Matsushita, Y.; Aoki, H.; Miura, T., *Proc. Combust. Inst.*, **33**, 2063-2070(2011).
- 38) Watanabe, H.; Matsushita, Y.; Aoki, H.; Miura, T., *Combust. Flame*, **157**, 839-852,(2010)
- 39) Watanabe, H.; Okazaki, K., *Proc. Combust. Inst.*, **34**, 1651-1658(2013).
- 40) Robert, C., *Advances in Heat Transfer*, **10**, 85-166 (1974)
- 41) 日科技連, 信頼性データの解析, 12 (1967)
- 42) Yamasaki, H.; Tsue, M.; Kadota, T., *JSME Int. J. Series B*, **36-4** 677-681(1993)
- 43) 西野邦彦, 宮田雄介, 澁谷幸憲, 野口伸, 農業機械学会誌 **71-5**, 88-94 (2009)
- 44) 瀬川大資, 田中秀充, 山崎博司, 法師人克仁, 角田敏一, 日本機械学会論文集 B 編, **66-645**, 1524-1529 (2000)
- 45) 田中創, 山崎博司, 寺地誠喜, 瀬川大資, 角田敏一, 日本機械学会論文集 B 編, **71-702**, 690-695 (2005)
- 46) Watanabe, H.; Suzuki, Y.; Harada, T.; Matsushita, Y.; Aoki, H.; Miura, T., *Energy*, **35-2**, 806-813 (2010)

謝辞

全ての章を書き上げ、遂に最後のページまで辿り着くことができました。末尾ではありませんが本論文をまとめるにあたりお世話になった方々へ謝辞を申し上げます。

主査 日本大学生産工学部環境安全工学科 山崎博司教授には学部生時代から足掛け 11 年間もの長きにわたり暖かく、熱心にご指導いただきました。本論文をまとめた社会人博士課程としての 3 年間はなかなか研究に専念する時間を取れず、何度も諦めかけた私がここまで来ることができたのも全て先生のご尽力あってのことです。常に前向きで何としても問題を解決しようとする姿勢に何度も助けていただきました。本当にありがとうございました。

副査 日本大学生産工学部環境安全工学科 秋濱一弘教授には自動車メーカ出身の実用的な視点で多くのご指摘をいただき、基礎研究で見落としがちな実機応用へ向けた考察を導入することができました。

副査 日本大学生産工学部機械工学科 野村浩司教授のアイデアにより本論文のまとめとしての第 4 章総合考察を作成いたしました。多くの実験データを得ましたが、最終的な結論をまとめることができたことは先生のアドバイスのおかげです。

社会人として通常業務を継続した状態での博士課程への挑戦を認めて頂いた JXTG エネルギー株式会社執行役員川崎製造所長 下村啓氏、同製造所副所長 松井聡氏、快く業務の調整やご指導をいただきました同製造所 工務グループマネージャー 菅谷彰仁氏、同チームリーダー 竹尾和純氏、そして職場の皆様に御礼を申し上げます。本論文のまとめも佳境に差し掛かった数か月は特に休暇を多く取ることも多くありましたが、皆様のご支援のおかげで職場を離れているあいだ心置きなく研究を行うことができました。途中で投げ出すことなく、無事本論文をまとめることができたのも多くのご配慮、ご協力をいただいた結果であると痛感しております。

実験や結果のまとめは同じ山崎研究室所属の大学院生である池谷洋平君、大神田守君、加藤千晶君にご協力いただき有用なデータを得ることができました。皆様の研究に対するパワーとスピードに圧倒され続けた 3 年間でした。

最後にこれまでお世話になった全ての方に、そして博士課程までの長い道のりを支え、見守ってくれた両親に感謝の意を申し上げ、本論文の謝辞といたします。