

液体燃料の蒸発およびデポジットに関する研究

石橋 洋二*・秋葉 貞洋*・米倉 正和**・難波 慎治***

Study on the Evaporation and Deposit Formation of the Liquid Fuel

Yoji Ishibashi*, Sadahiro Akiba*, Masakazu Yonekura** and Shinji Nanba***

Abstract

An experimental investigation on the formation of carbon deposit by droplet impingement on the electrically heated stainless steel plate have been carried out. Test fuels were heavy-A oil and its emulsion, and examined temperature range 200°C-500°C. It was found that deposit formation takes place in a temperature range 200°C-400°C, with maximum at approximately 250°C-275°C. Carbon deposit of the emulsion was less than that of the heavy-A oil at the temperature over 300°C.

Keywords : Liquid Fuel, Emulsion, Evaporation, Deposit Formation, Combustion

1. はじめに

燃料油がエンジンなどの高温金属面で蒸発・燃焼するとき金属表面にデポジットが堆積する。これにより燃焼室壁の熱伝達率の低下や、噴霧性能が劣化するなどの悪影響がでる。特に近年は各種エンジンとも高性能化や環境対策を追求した限界設計が行われており、デポジットの堆積を極力抑える必要性和機器の耐デポジット設計の重要性が高まっている。ディーゼル機関の燃焼室、ピストン頂面、吸・排気弁等に付着するデポジットは局所的過濃混合気を生じる場合に多いが、燃料の性質にも支配され、一般に平均沸点、比重および芳香族含有率の高いものほど多いとされている⁽¹⁾。また、噴霧が直接衝突する箇所のデポジットはその箇所の温度の影響が大きく、デポジットの成長と剥離・脱落が部材温度により複雑に変化することが明らかにされている⁽¹⁾。また近年、燃費向上を目的とした直噴ガソリンエンジンが実用化され始めた。直噴ガソリンエンジンの燃料噴射ノズルはエンジン筒内に臨んでいるため、燃料噴射ノズルにデポジットが生成し易く、燃料噴射弁の流量低下や噴霧形状の変化が懸念されており、その対応が課題になっている⁽²⁾。

一方、産業用ガスタービンにおいては、ガス焼き低NO_x燃焼器のNO_xレベル10ppmを液体燃料で達成することが開発目標となっており、予蒸発・予混合

燃焼器の開発が行われている⁽³⁾。ここにおいては、燃料の発火遅れ時間以内に燃料の蒸発と空気との混合を十分に達成させることが成立条件であり、高速蒸発・高速混合を実現する蒸発器・混合器の開発がキーポイントとなる。デポジットの堆積は燃料蒸発や気流にさまざまな影響をおよぼすので、デポジット抑制の設計要素を取り入れることが必須要件となる。この分野におけるデポジットの研究は、高温金属面上に燃料噴霧の要素である燃料液滴を滴下し、壁温度をパラメータにデポジット堆積量を調べたものや、モデル燃焼器を用いた実験的研究が多くなされている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

また、航空用エンジンにおいては、エンジンの高出力化にともない各種機器の冷媒として用いられているジェット燃料の熱負荷がますます増大し、燃料温度がデポジット生成域に入り、燃料系統内の液層析出型のデポジットが課題になっている。ここでは主に、デポジットの堆積許容条件の選定と耐デポジット熱交換器や燃料系統の設計指針を得ることを目的に研究が進められている⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

このようなデポジットに関する課題に対して、本研究は高温燃焼室壁における燃料噴霧のデポジット生成に注目し、A重油とA重油の水エマルジョンについて、これをステンレス製蒸発器に滴下し、壁温度による蒸発形態とデポジットの堆積状況の観察およびデポジットの性状やデポジット生成率への温度

による影響を調べた。

2. 実験装置および実験方法

2. 1 実験装置

実験装置は蒸発器と試料供給部からなり、全体構成を図1に示す。蒸発器は2個のステンレス製円筒($\phi 170-50$)の組合せ構造とし、中間に棒状電熱ヒータ(500W-2本)を挟み込み、ボルトで締結した。蒸発器の外周にシース型電熱線(500W-2本)を巻きつけ、保温材をつめたSUS製容器に納めた。蒸発器の温度は約600℃まで加熱でき、温度調節はサイリスタ式温度調節器によった。蒸発皿は蒸発器の中央部に $\phi 50$ 、深さ10mmの球状のくぼみを設けて形成した。

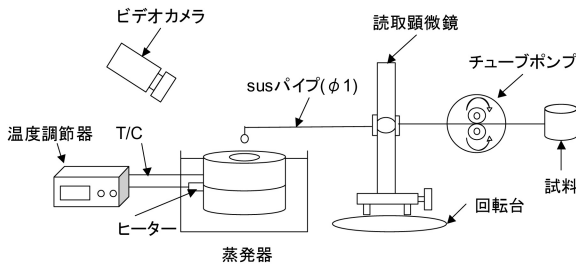


図1 実験装置

蒸発器の温度は蒸発皿のくぼみ底面位置を基準に、深さ方向に10mm間隔で設けた4本の熱電対で測定した。実験データの整理は蒸発皿のくぼみ底面位置の熱電対指示温度とした。なお蒸発器温度が300℃レベルにおける深さ方向4点の温度差は2℃以内である。

試料の供給は微小流量が連続供給できるチューブポンプを用い、油滴の滴下は端部をヤスリで仕上げた内径 $\phi 1$ 、外径 $\phi 2$ のステンレスパイプを用いた。形成される油滴1個の重量は平均0.012gである。実験開始前に蒸発器の外で安定な滴下が行われることを確認後、回転テーブルにより滴下チューブを蒸発皿中心にセットし、測定を開始する。

2. 2 試料

実験に供した試料はA重油とA重油-水-界面活性剤系のエマルジョン(含水率30%Vol)である。エマルジョンの製作は一回当たりの製作量を100ccとし、A重油68cc、精製水30cc、界面活性剤2ccをビーカーに入れ、ホモミキサー(9600rpm)で5分間攪拌して製作した。界面活性剤は日本油脂(株)のOP-80(HLB値4.3)とOT-221(HLB値15.0)を混合し、HLB値を6.0としたものを用いた。図2にエマルジョンの顕微鏡写真を示す。エマルジョンは油中水滴型(W/O型)であり、水粒子径は合体して大粒子

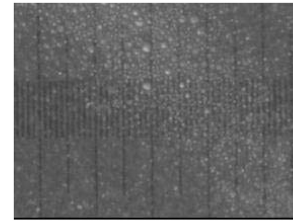


図2 エマルジョンの写真(最小目盛10 μ m)

化したものを除けばほぼ10 μ m以下である。

表1に浮きばかり計で測定した比重とキャノンフエンスケ動粘度計で測定した動粘度を示す。

表1 比重と動粘度(25℃)

	比重	動粘度(cSt)
A重油	0.855	4.5
エマルジョン	0.905	13.1

エマルジョンはA重油に比べて、比重が1.05倍、動粘度が2.9倍である。

2. 3 蒸発条件およびデポジットの評価

燃焼室壁に噴霧が間欠的に衝突し、油滴が壁面上で蒸発と乾きを繰り返しながらデポジットが堆積する燃焼場を想定した。デポジットの堆積が顕著となる250℃以上での蒸発時間は15秒程度以内であるので、油滴の滴下間隔は20~30秒間隔とした。蒸発面では、油滴の滴下→蒸発→乾き→滴下が連続的に繰り返される。滴下時間はデポジットの堆積状況や評価内容により、1時間から8時間とした。また滴下位置は蒸発皿底面から約10mmとし、滴の壁面衝突による分裂等の影響を小さくした。

蒸発皿に堆積したデポジットはスプーン型の彫刻刀ですくい取って採取した。温度が概略200℃~300℃のデポジットはA重油中の高沸点成分がガム質化したものにカーボンが混合したもので、外観は多孔質・軟質固体であり、低温ほど液状に近い様相となる。300℃程度以上のデポジットは高温になるほど表面の光沢が増し、硬度が高くなる。このようなデポジットについて、今回の検討対象とするのは固形成分であり、採取したデポジットは溶剤を用いてこれに溶ける成分を除去した。固液の分離はシャーレに採取したデポジットを入れ、ジクロロメタンを適量加えながらガラス製攪拌棒ですりつぶして溶解分を溶かし込み、溶剤に溶けない固形成分をフィルター(ADVANTEC製メンブレンフィルター、ろ過径0.1 μ m)で捕集した。捕集後のフィルターは溶剤、油分を揮発させるために180℃の加熱器に30分間保持した。ろ過前後のフィルター重量差を固形デポジ

ットの重量とした。なお同様の手順で数回、A重油をろ過し、フィルター重量差をチェックしたところ、その差は3/10000g以内であった。

3. 実験結果および考察

3. 1 蒸発特性

滴下から蒸発面で油が乾き上がるまでの時間をストップウォッチにより目視測定し、これを蒸発時間として、図3に示す。A重油、エマルジョンとも温度上昇とともに蒸発時間は短くなり、A重油は概略400℃付近、エマルジョンは350℃付近で最も蒸発速度が速くなる最大蒸発点となる。この間はエマルジョンの蒸発時間がA重油より短い。この領域は核沸騰であり、滴下した油滴は油膜となって広がり、蒸発過程で微細な沸騰気泡が油膜中に現れ、油膜全面がほぼ同時に乾き上がる。最大蒸発点を越えた高温側では、伝熱形態は遷移沸騰を経て膜沸騰になり、蒸発速度が最小となるライデンフロスト点に至る⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。温度が概略350℃~400℃を超えると油滴は次第にレンズ状となり、滴下初期に左右に振動したり、数個の小滴に分裂しながら蒸発が進行する。伝熱面境界に蒸気相が存在するようになるため、蒸発時間は温度上昇とともに長くなる。また、この領域の蒸発時間は、A重油の方がエマルジョンよりわずかに速い。

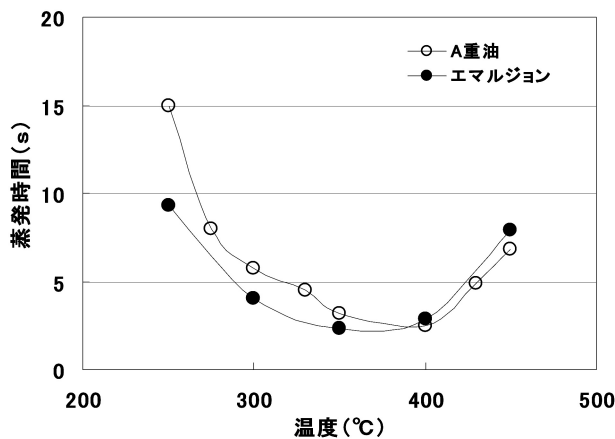


図3 蒸発時間

3. 2 デポジットの観察

デポジットは油滴の滴下→蒸発→乾き→滴下が連続的に繰り返されながら少しずつ堆積して行く。図4にA重油とエマルジョンの温度ごとのデポジット堆積状況(3時間滴下)の写真を示す。300℃以下の温度では、滴下開始からある期間は油膜外周端部にリング状にデポジットが堆積し、中心部は金属光沢面を保つ。時間経過とともに中心部にもデポジ

ットが外周側から浸入し、油滴の蒸発はデポジット上で蒸発するようになり、蒸発時間も若干長くなる。低温ほど蒸発時の油膜の広がり大きく、デポジットが堆積する面積も広い。エマルジョンは250℃、300℃の写真のように、水の突沸により油滴が飛散し、デポジットが斑点状に付着する。温度が約350℃以上の条件では油滴の広がり小さくなり、油滴は次第にレンズ状となって蒸発し、デポジットは油滴直下に堆積するようになる。また、高温ほど硬質の固体状の堆積物となる。エマルジョンは350℃程度より高温では黒色の痕跡がつくだけで、堆積物は非常に少ない。

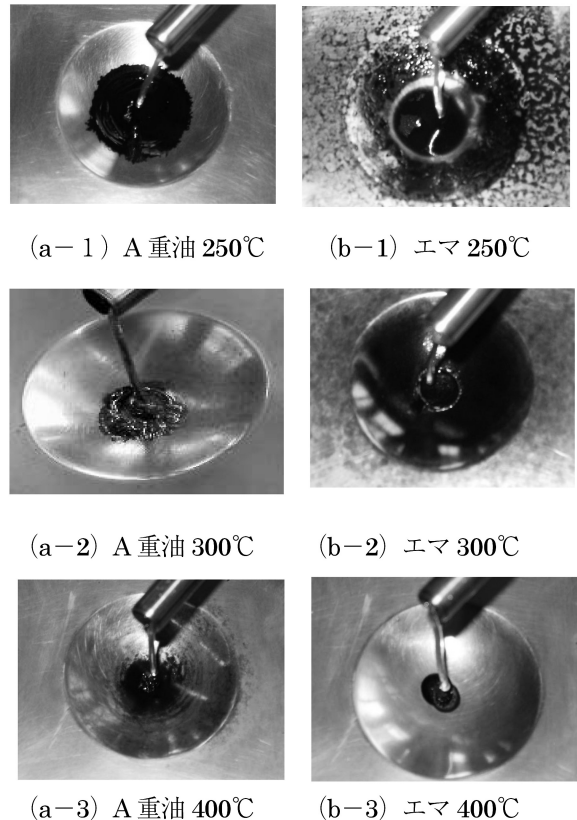


図4 デポジットの堆積状態

図5は採取したデポジットの微小片の顕微鏡写真である。250℃のデポジットはA重油、エマルジョンとも凹凸があり、多孔質である。350℃のA重油は凹凸が無くなり、光沢のある平滑な面をもつものが多い。一方、エマルジョンは表面の凹凸は250℃より少なくなるが、細かい小突起を持つ不規則な面を持つものが多い。

3. 3 デポジット生成率

・滴下時間の影響 前節で述べたようにデポジットの堆積条件は滴下の経過時間で変化する。デポジット生成率 w を

$w = \text{デポジット発生重量} / \text{蒸発油重量} \times 100 (\%)$ で表わし、デポジット生成率の滴下時間による変化を測定した。図6にA重油について蒸発温度300℃の測定結果を示す。滴下時間は1時間から8時間まで調べたが、滴下時間によるデポジット生成率はほぼ一定(±18%)である。すなわち、デポジット生成率は蒸発面の状態の影響をあまり受けず、また、デポジット生成量は滴下時間に対して比例的に変化する。この特性はDeanら⁽⁶⁾の加熱金属板に油噴霧を衝突させた実験やBrandauerら⁽⁴⁾の油滴蒸発の実験結果に一致する。

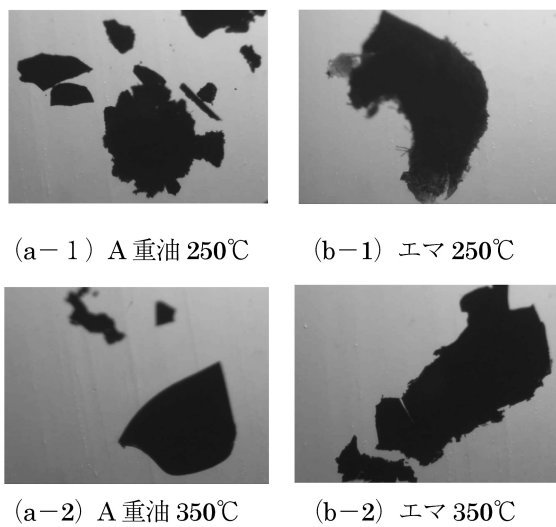


図5 デポジットの顕微鏡写真

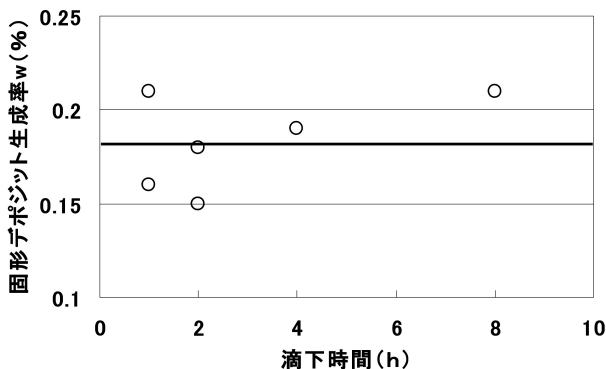


図6 デポジット生成率の滴下時間の影響

・蒸発面温度の影響 蒸発面温度による固形デポジットの生成率の変化を図7に示す。滴下時間は1時間から4時間である。A重油、エマルジョンとも蒸発温度が200℃を超えると急速に固形デポジット生成率は増大し、A重油は約275℃、エマルジョンは約250℃で最大となる。この温度を超えて高温になると、両者とも固形デポジット生成率は急激に低下し、A重油は450℃、エマルジョンは350℃におい

て生成率はほぼ零となる。低温域での液層析出型の固形デポジットは燃料中の溶存O₂が関与する自動酸化によるものと考えられている。その生成反応は、図7よりA重油が200℃～450℃、エマルジョンが200℃～350℃と非常に狭い温度範囲であることが判る。エマルジョンはA重油に比べて低温側でデポジット量が多く、逆に300℃以上の高温側では非常に少なくなる。エマルジョンのデポジットについては不明な点が多いが、高温条件でデポジットの生成が抑制されるのは油滴と蒸発面の境界に蒸気相が形成されること、水蒸気による水性ガス反応などが考えられる。デポジット抑制効果の高い含水率条件の探索や界面活性剤の選定、添加量の評価などを行うことにより、エマルジョンはデポジット抑制の有効な手段となる可能性がある。

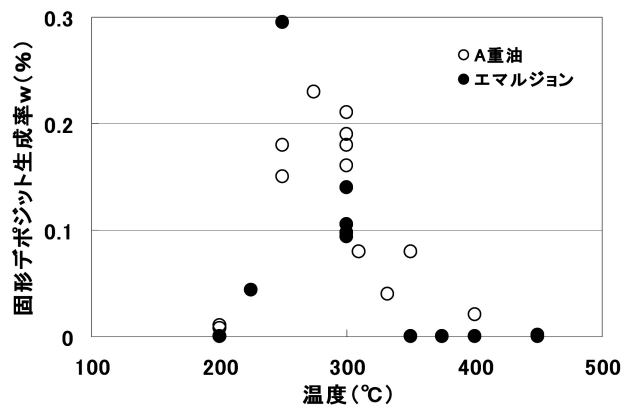


図7 固形デポジット生成率の温度による影響

・固形デポジット比率 蒸発皿に堆積した総デポジット(溶剤に溶ける成分と溶けない成分の総量)に対する固形デポジット比率の温度による変化を図8に示す。固形デポジット比率は200℃では高々0.1%程度であるが温度上昇とともに急激に増加し、データにバラツキがあるものの、300℃を超えると

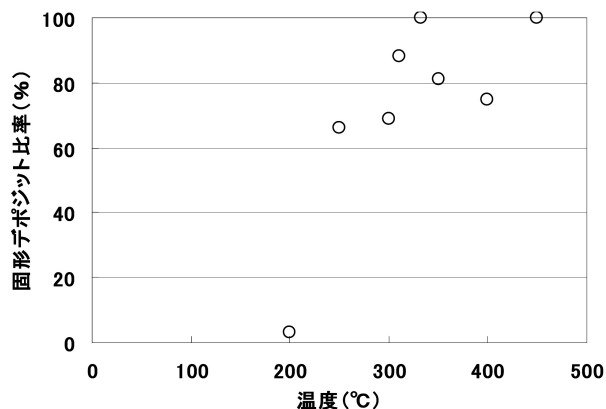


図8 固形デポジット比率の温度による変化

総デポジットの内80%以上が固形デポジットとなり、450℃では100%となる。固形デポジット比率の温度によるこのような変化はA重油中の炭化水素の組成と熱的安定性および留出温度特性などに影響される。A重油の留出終点温度は350℃程度なのでこれより低温側においては、高沸点成分が残留することになる。この一部はガム質化したり固形デポジットに変質する。低温ほどデポジット中の固形分割合(カーボン)は減少し、溶剤に溶けるガム質および生燃料の割合が増加する。200℃では総デポジットの生成率は0.4%もあるが、このうちの固形分はただか3%であり、残りの97%は溶剤に溶ける成分である。デポジットの特性を温度領域で分けると次のようになる。

- ・ 200℃ > T : 生燃料+ガム質成分
- ・ 200℃ < T < 350℃ : ガム質成分
+ 固形デポジット
- ・ T < 350℃ : 固形デポジット

ここで、生燃料とガム質は溶媒に溶ける成分であり、固形デポジットはカーボン化が進行した溶剤不溶成分が主体である。

3. 4 固形デポジットの酸化性

温度300℃条件の固形デポジットの高温ステンレス板上での酸化減量を測定した。固形デポジットはA重油を温度300℃で蒸発させたものであり、20mgから30mgをステンレス板上で2時間加熱した。固形デポジット酸化率 f を

$f = \text{加熱前後のデポ重量差} / \text{初期重量} \times 100 (\%)$
で表し、図9に結果を示す。

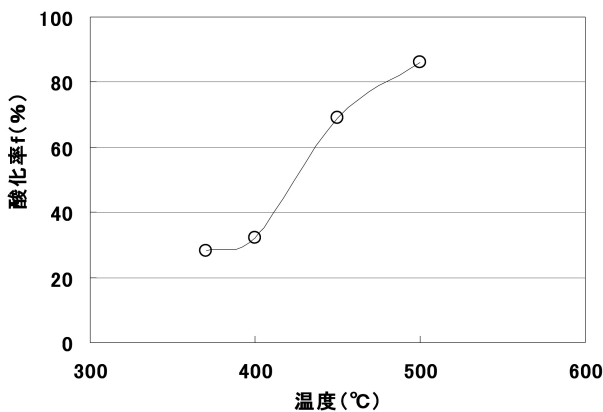
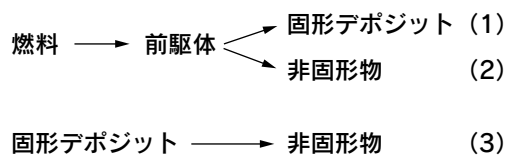


図9 固形デポジット酸化比率

固形デポジットの酸化率は370℃から400℃の範囲でおおよそ30%であり、温度上昇とともに酸化率は増大し、450℃で70%、500℃では86%となる。いったん

ん生成した固形デポジットは450℃に再加熱しても30%が酸化されずに残る。一方図8に示すように、450℃における固形デポジット生成率はほぼ零となる。このことはデポジット生成過程の酸化反応といったん生成された固形デポジットの酸化反応は異なることを意味する。固形デポジットの生成は燃料の自動酸化により中間生成物の前駆体が生成され、前駆体が固形デポジットになる反応と非固形化する反応の競合反応により生成するとされている。本実験結果とDeanら⁽⁶⁾の示す固形デポジットの反応モデルをもとに、A重油から固形デポジットの生成と消滅の経路を示すと以下のようになる。



経路(1)は前駆体から固形デポジットが生成する反応であり、経路(2)は前駆体が分解して非固形化する反応である。200℃から300℃の範囲は温度上昇とともに経路(1)の反応速度の上昇が経路(2)のそれより勝り、結果として温度上昇とともに固形デポジットの生成率は高くなる。一方300℃以上では温度に対する反応速度の変化の仕方が逆になり、温度上昇とともに経路(2)の反応速度の上昇が経路(1)のそれより速く、固形デポジットの生成率は減少する。400℃を超える高温領域では、いったん生成した固形デポジットが反応経路(3)により主として雰囲気中の酸素との酸化反応で非固形物に変化する。

4. まとめ

燃料噴霧が燃焼室壁に衝突して生成するデポジット現象の解明手段の一法として、加熱ステンレス板に油を滴下させる単純化した蒸発場におけるデポジットの生成特性を調べた。主な結果を以下に示す。

- (1) A重油の最大蒸発点温度は約400℃、エマルジョンは約350℃であり、これより低温側ではA重油の蒸発時間が長く、高温側では逆にエマルジョンが長くなる。
- (2) 固形デポジット生成率は滴下時間によらずほぼ一定(1時間から8時間で±18%)である。
- (3) 固形デポジットの生成率は約200℃から急速に高くなり、A重油が275℃、エマルジョンが250℃付近で最大となる。これより高温では温度上昇とともに低下し、A重油は約450℃で、エマルジョンは約350℃で固形デポジットの生成率はほぼ零となる。

- (4) 固形デポジットの総デポジット (溶剤に溶けるものと溶けないものの総量) に対する比率は 200℃から増加し, 300℃を超えるとほぼ80%以上となる。
- (5) 固形デポジットを 2 時間再加熱したときの固形デポジット酸化率は370℃~400℃で約30%, 500℃で86%である。固形デポジットの生成率は450℃でほぼ零となるが, いったん生成した固形デポジットは500℃条件でも完全には酸化消滅しない。

今後の課題はエマルジョンのデポジットについて, 特に油滴の突沸によるマイクロ爆発や水蒸気をともなう蒸発過程がデポジットの生成と堆積および分解にどのように影響するかを調べ, エマルジョン化することによるデポジット抑制の可能性を明らかにすることである。

参考文献

- (1) 長尾, 池上, 徳永, 日本機械学会論文集31巻230号 (昭40-10)
- (2) 木下, 齊藤, 豊田中央研究所R&Dレビュー Vol.33 No.3 (1998.9)
- (3) L.H.Cowell, et al, ASME Paper 96-GT-195
- (4) M.Brandauer, et al, Comb. Sci. and Tech. Vol.89, 1993
- (5) C.D.Hurley, ASME Paper 82-GT-84
- (6) A.J.Dean, et al, ASME Paper 96-GT-46
- (7) R.Roback, et al, Journal of Engineering for Power, Vol.105, 1983
- (8) E.S.Szetela, et al, ASME Paper 85-IGT-130
- (9) L.J.Spadaccini, et al, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.105, 1983
- (10) Z.Tamura and Y.Tanasawa, Seventh Symposium (International) on Combustion, 1959
- (11) 木本ほか 3 名, 日本機械学会論文集52巻477号 (昭61-5)