超臨界雰囲気中の燃料液滴の気化特性*

島田 洋介^{*1}, 梅村 章^{*2}Gasification Characteristics of a Liquid Fuel Droplet Exposed
to Otherwise Quiescent, Supercritical Ambient

Yosuke SHIMADA and Akira UMEMURA

Numerical simulations were conducted for a liquid fuel droplet gasifying in an otherwise quiescent gas with temperature and pressure exceeding the critical point of the fuel. The pressure dependencies of gasification lifetime were examined in terms of the ambient gas temperature and the initial droplet temperature as parameters. Three gasification regimes are identified on the plots of pressure and ambient gas temperature, which show the ambient condition in which the transition to continuous phase change takes place. For a fixed gas temperature, the gasification lifetime takes a minimum value at a pressure such that the droplet surface becomes critical immediately after its exposure to the hot gas. The transitional regime shrinks as the initial droplet temperature increases. The underlying physics is also explored.

Key Words: Gasification Lifetime, Liquid Fuel, Supercritical Condition, Phase Change

1. はじめに

雰囲気圧の上昇が、噴霧を構成する炭化水素燃料液滴の気化過程に及ぼす効果については、古くより研究されている^{(1)~(9)}。しかし、雰囲気圧が燃料の臨界圧力を越えた高圧下での気化過程の詳細がわかってきたのは、ごく最近になってからである。静止気体中に置かれた単一燃料液滴の気化時間に関して、以下の事柄が知られている^{(10)~(17)}。

雰囲気温度と初期液滴温度を固定して、系の圧力を次第に上げていった場合の蒸発状態の変化について考える。雰囲気圧が燃料の臨界圧より低い場合には、液滴は高温雰囲気にさらされると短い加熱期間を経て、滴内温度がほぼ一様な状態(疑似ウェット・バルブ状態)に達する。このときの液滴温度は、所与の圧力の下での燃料の沸点に近く、液滴に伝えられる熱はほとんどすべて気化に費やされる。沸点の存在は、液滴表面が取りうる熱力学的状態を制限し、気相の熱・物質輸送は、この境界条件に束縛されて起きることになる。この意味において、液滴の気化速度は、相平衡条

件によって律速されているといえる。圧力の上昇に伴って、蒸発熱は小さくなるから、液滴に伝わる一定の熱量によって気化する燃料量は増大する。これにより、雰囲気圧の上昇に伴って液滴の気化時間は短縮する。

同様の事柄は、雰囲気圧が燃料の臨界圧を越えてもしばらく続く。しかし、雰囲気圧がある圧力範囲に入ると、液滴の生涯の途中で亜→超臨界遷移が起きるようになる。遷移後の相変化は空間的に連続的に起きるので、もはや液滴は表面をもたない。また、亜臨界圧での沸点に対応するような液滴温度に対する上限値が存在しないので、液滴温度は臨界温度を越えて上昇し続けることができる。遷移前の液滴の名残を残した液体コア(燃料濃度が高く、液体と同様の性状を示す部分)の気化は、もっぱら拡散によって律速され、遷移時間の短縮とともに拡散律速の様相が次第に強まり、圧力の上昇に対する気化時間の減少率が鈍化する。これは、圧力が高まると拡散係数が小さくなるからである。

このような気化過程は、液滴が高温気体にさらされると同時に、液滴表面の状態が臨界状態に入るような圧力に達するまで続く。温度拡散率の圧力変化は小さく、液体コアの加熱が圧力の影響をあまり受けないの

* 原稿受付 1995年12月20日。

^{*1} 名古屋大学大学院 (〒464-01 名古屋市中種区不老町)。^{*2} 正員, 名古屋大学工学部。

に対して、拡散係数の変化は有意である。このため、さらに圧力を高めると、始めから超臨界蒸発状態にある液滴の気化時間は次第に長くなる。すなわち、雰囲気温度と初期液滴温度を固定して圧力を上昇させていった場合、液滴の気化時間は、高温気体にさらされた直後の液滴表面が混合系臨界状態になるような圧力で最小になる。

本論文では、上述の気化時間の圧力依存性について、雰囲気温度と初期液滴温度の影響を詳しく調べたので、その結果について報告する。計算方法および物性値の推算式は、文献(18)と同じものを用いた。

2. 記号

2.1 無次元化 長さを初期液滴半径 a_0 で無次元化する。温度と圧力は、燃料の臨界値を用いて無次元化する。物性値 ρ, D, λ, h_r の無次元化は、基準値が作るルイス数が1になるように、おのおのの基準値を適当に選ぶ。すなわち、 ρ は臨界値 ρ_c , h_r は R , λ は適当な参照値 λ_r で割ることになれば、 D は $\lambda_r/\rho_c R$ で、時間は $a_0^2 \rho_c R/\lambda_r$ によって無次元化される。

2.2 記号表

a :	液滴半径
D :	相互拡散係数
h :	混合物比エンタルピー
h_r :	定圧比熱
K :	瞬間蒸発定数
L :	燃料の蒸発定数
m :	液滴表面での総括質量流速
P :	系圧力
R :	気体定数
r :	球座標動径
T :	温度
t :	時間
u :	流速
Y :	燃料濃度
Δ :	液滴表面での燃料濃度差
λ :	熱伝導係数
ρ :	混合物密度
添字	
c :	臨界値
g :	雰囲気ガス状態
s :	表面
$t=0$:	初期値
0 :	液滴中心値
$*$:	液相

3. 気化時間の圧力依存性

図1に超臨界雰囲気中で蒸発する静止燃料液滴の気化時間の圧力依存性を示す。図は雰囲気温度 $T_g = 1.1$, 初期液滴温度 $T_{*,t=0} = 0.5$ に対する計算結果である。液滴の生涯を通して表面が存在する場合(亜臨界蒸発様態域)の気化時間の定義に曖昧さはない。しかし、連続的な相変化が起きる場合には、便宜的に液滴の気化時間を定義することになる。ここでは液体コア中心の燃料濃度が0.1になる時間をもって気化時間を定義した。

液滴の蒸発様態は、圧力によって、亜臨界蒸発域、途中で液滴表面が臨界状態に達し、その後連続的な相変化状態に移行する遷移領域、ならびに始めから連続的な相変化の起きる超臨界蒸発域の三つの領域に分けられ、それぞれの領域において気化時間の挙動が異なることが知れる。図1には、液滴表面が臨界状態に達する時間(遷移時間)の圧力依存性も描いてある。

Fig. 1 Pressure dependence of gasification lifetime

Fig. 2 Effect of ambient temperature on gasification lifetime

同様の図は雰囲気温度と初期液滴温度を変えても描ける。雰囲気温度と初期液滴温度の影響を調べた結果について以下に記す。

3.1 雰囲気温度の影響 初期液滴温度を $T_{*,t=0}$ $= 0.5$ に固定し、雰囲気温度を変えたときの気化時間の圧力依存性の変化を見たのが図2である。雰囲気温度を上げると、気相側での拡散係数の値が大きくなるために、全圧力範囲においてほぼ一様に気化時間が単調に減少する。また、雰囲気温度に比例して液滴表面温度が上がるため、圧力を上げていったときはじめて亜→超臨界蒸発様態移行が観察される(蒸発が完了する直前の液滴の状態が混合系臨界状態になっている)圧力(遷移圧力) P_t は、単調に燃料臨界圧力値 ($p=1.0$) に近づいていく。最小気化時間での圧力 P_m は遷移領域と超臨界領域の境界で与えられる。

3.2 初期液滴温度の影響 雰囲気温度を $T_g = 1.1$ に固定して、初期液滴温度を変えたときの計算結果を図3に示す。図2との相違点は初期液滴温度が上がると、遷移領域を与える圧力範囲が縮小していくことである。これは初期液滴温度が所与の圧力での臨界温度に一致していれば、始めからおわりまで表面が臨界状態にあることが可能であるから当然である。また、初期液滴温度が高いほど最小値への落ち込み方が激しくなっているのがわかる。初期液滴温度を上げれば、全圧力範囲において気化時間が短くなるのは図2の場合に似ている。しかし、詳しく見ると、図3では亜臨界領域と超臨界領域で気化時間の減少率に差があるのがわかる。この理由は、超臨界域では液滴温度の上昇で単に拡散係数が上がったことによるが、亜臨界域では次のウェットバルブ温度と表面温度の大小関係による、有効な気化時間の減少機構が働くためである。

Fig. 3 Effect of initial droplet temperature on gasification lifetime

3.3 ウェットバルブ温度 緩和現象では時間が経つと過去の記憶が消失する。考えている問題では、初期雰囲気条件だけが無限遠において境界条件として保持される。したがって、もし気化時間が十分長ければ、液滴の状態は、この境界条件に拘束された定常状態に向かって変化するので、亜臨界蒸発域で達成される疑似ウェット・バルブ状態は、雰囲気条件によってのみ定まる。特に、蒸発が完了する直前の液滴(液滴の緩和時間が非常に短いので、内部の状態は一様になっている)の周囲の熱・物質輸送場が準定常解によって記述されると仮定すれば、所与の圧力の下での液滴表面温度 T_s と雰囲気温度 T_g の関係は、気相に対する次の支配方程式を解いて求まる。

$$\text{エネルギー保存式} \quad \frac{d}{dx} \left(h - \lambda \frac{dT}{dx} \right) = 0$$

$$\text{燃料保存式} \quad \frac{d}{dx} \left(Y - \rho D \frac{dY}{dx} \right) = 0$$

ここで $dx = \rho u dr$ である。

液滴表面 ($r=a \rightarrow 0$) では

$$\lambda \frac{dT}{dr} = mL \quad (L = h - h_*)$$

$$\rho D \frac{dY}{dr} = -m\Delta \quad (\Delta = Y_* - Y)$$

である。動径座標 r を消去すれば、

$$\frac{\rho D}{\lambda} \frac{dY}{dT} = \frac{\rho_{*s}(Y - Y_{*s}) - \rho_s(Y - Y_s)}{\rho_{*s}(h - h_{*s}) - \rho_s(h - h_s)}$$

$$Y(T = T_s) = Y_s, \quad Y(T = T_g) = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただしここで、下添字 s は液滴表面での評価を表し、液相の特性量を $*$ を付して区別している。拡散係数 D の推算には臨界点で零になる表示式を用いなければならない⁽¹⁸⁾。燃料の質量分率 Y は温度 T の関数として捉えられている。図4に計算結果を示す。雰囲気温度の上昇に伴って液滴表面温度も上昇する。計

Fig. 4 Quasi-steady-state droplet surface temperature

算では液滴表面温度が臨界温度に近づくと、飽和状態の繰り返し計算が十分に機能せず誤差を出してしまうが、 $T_s = T_c$ の極限値は、式(1)で、表面が臨界状態のとき

$$\rho_{*s} = \rho_s = \rho_c, \quad Y_{*s} = Y_s = Y_c$$

より右辺は、

$$\frac{\frac{\partial \rho}{\partial Y} \Big|_c (Y - Y_c) + \rho_c}{\frac{\partial \rho}{\partial Y} \Big|_c (h - h_c) + \rho_c \frac{\partial h}{\partial Y} \Big|_c} \dots \dots \dots (2)$$

に置き換えて計算できる。このようにして算出された臨界液滴表面状態を与える雰囲気温度と圧力の関係は、準定常解仮説が正しく成り立てば亜臨界蒸発域と遷移領域の境界を与えるはずであり、初期液滴温度には独立なものになるはずである。

しかし、その結果は初期液滴温度と圧力が高い場合において数値計算結果からずれている。理由は、初期液滴温度が低いときには、気化時間が長く、過去の記憶を完全に忘れて外的拘束になじむ余裕を十分もつが、初期液滴温度や圧力が上がって気化時間が短くなると、定常場が形成される以前に液滴が蒸発が完了するようになり(非定常性が強くなる)、準定常解からの予測と異なってくるからである。

それにもかかわらず、この計算結果は、以下に述べるように、初期液滴温度による気化特性の変化に対して目安を与える量として有用である。

3・4 初期表面温度 初期の状態変化は液滴表面のごく近傍に限られるので、初期液滴表面状態の決定には液滴表面の曲率は関係しない。燃料と雰囲気 gas がそれぞれ半無限空間を占める平面問題では、組合せ変数 $\xi = [(r-1)/\sqrt{t}] - K$ によって記述される相似解 $T = T(\xi)$, $Y = Y(\xi)$, $u = U(\xi)/\sqrt{t}$ が存在する。支配方程式は、

$$\begin{aligned} \left(-\frac{(\xi+K)}{2} + U \right) \frac{d\rho}{d\xi} + \rho \frac{dU}{d\xi} &= 0 \\ \rho \left(-\frac{(\xi+K)}{2} + U \right) \frac{dY}{d\xi} &= \frac{d}{d\xi} \rho D \frac{dY}{d\xi} \\ \rho \left(-\frac{(\xi+K)}{2} + U \right) \frac{dh}{d\xi} &= \frac{d}{d\xi} \lambda \frac{dT}{d\xi} \end{aligned}$$

液滴表面と無限遠方での境界条件を考慮して、上式を解くことにより初期液滴表面温度 $T_{s, \text{similarity}}$ が求まる。

この値は明らかに T_c より低い。準定常仮定によるウェットバルブ温度 $T_{wb, qs}$ と T_0 との大小関係は条件による。実際、界面条件より、

$$-(Y_{*s} - Y_s) \left(\lambda_s \frac{T_s - T_g}{\Delta r} - \lambda \frac{T_{*, t=0} - T_s}{\Delta r_*} \right)$$

$$= L \left(\rho_s D_s \frac{Y_s - 0}{\Delta r} - \rho_{*s} D_{*s} \frac{1 - Y_{*s}}{\Delta r_*} \right)$$

T_s について整理すれば、

$$\begin{aligned} T_s - T_{*, t=0} &= \left[\left\{ (T_g - T_{*, t=0}) - \frac{L}{\lambda_s (Y_{*s} - Y_s)} \right. \right. \\ &\quad \times \left. \left(\rho_s D_s \frac{Y_s}{\Delta r} - \frac{\Delta r}{\Delta r_*} \rho_{*s} D_{*s} (1 - Y_{*s}) \right) \right\} \\ &\quad \left. / \left(1 + \frac{\Delta r}{\Delta r_*} \frac{\lambda_{*s}}{\lambda_s} \right) \right] \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

が導ける。これより、 $T_{*, t=0}$ が大きくなると $T_{s, \text{similarity}} < T_{*, t=0}$ となりうる。特に、臨界の条件 ($T_{s, \text{similarity}} = T_{*, t=0}$) は液相に熱伝達がない場合、すなわち、右辺の分子が零になる条件として与えられる。

図5に気液層のメッシュ比を1に取った場合の数値計算結果を示す。初期液滴温度が高い場合 ($T_{*, t=0} = 0.9$)、 $P = 1.0 \sim 1.7$ の範囲で表面温度が初期液滴温度より低くなっていることがわかる。

3・5 特性量の時間的变化 図6(b)に初期液滴温度が臨界温度に近い場合の特性量の時間的变化を示す。これを図6(a)の初期液滴温度が低い場合の結果と比較すると、液滴半径の時間的变化において目立った相違がみられる。初期液滴温度が高い場合、所与の雰囲気温度に対して、準定常解から算出される疑似ウェット・バルブ温度を越えて初期液滴温度を上げていくと、初期において表面温度が中心温度より低くなるような解が求まる。これは、気液両相から熱をもらって蒸発が起きている場合であり、例えて言えば、暑い日に汗をかくて体温を下げるのと同じことがおきている。この場合、気相側に蒸気がなく、拡散することによって気化が可能である。このとき、液滴の加熱に使われる熱が不要になり、表面温度は中心温度より低くなって液滴内部からも熱をもらって蒸発を起こすの

Fig. 5 Similarity surface temperature

(a) $T_{*,t=0}=0.5$ $P=1.5$ $T_g=1.1$ (b) $T_{*,t=0}=0.9$ $P=1.5$ $T_g=1.1$ (c) $T_{*,t=0}=0.9$ $P=1.82$ $T_g=1.1$

Fig. 6 Time histories of gasification characteristics

で、蒸発速度は大きな値を取る。加えて、液滴はむしろ収縮しようとするので、初期においても液滴半径の縮小率は大きな値を取る。これにより気化時間が大幅に短縮されるのがわかる。

特性量の時間的变化を見ると、例えば、図6(b)の $T_{*,t=0}=0.9$ の場合、亜臨界蒸発域にある $P=1.5$ では、液滴の生涯をとおして表面温度は中心温度よりも低

(a) $T_{*,t=0}=0.5$ (b) $T_{*,t=0}=0.7$ (c) $T_{*,t=0}=0.9$

Fig. 7 Gasification regime map

く、液滴の蒸発が完了する直前においてともに温度は降下して同じ温度に達している。しかし、圧力が $P=1.82$ とわずかに上がった図6(c)では、途中で表面温度が中心温度よりも高くなり遷移が起き、液滴中心温度の急激な上昇と液滴中心濃度の降下が起こっている。準定常解から求めることができる T_s は、一定 T_g に対して圧力が上がると高くなる。したがって、もし

現象の進行がウェットバルブ状態をめざして一方向的に起きるとすれば、図6(b)と(c)の現象の違いは $P=1.5$ で $T_{*,t=0} > T_s$ であったとしても $P=1.82$ では $T_{*,t=0} < T_s$ となる傾向にあるとすれば、理解できる。

4. 蒸発様態領域図とその簡易予測法

初期液滴温度を固定した計算結果より、雰囲気条件によってどのような蒸発様態が起きるか知ることができる。図7に結果を示す。図の斜線部内では遷移蒸発様態、その左側では亜臨界蒸発様態が達成される。

すでに述べたように、亜臨界域と遷移域の境界については方程式(2)の解が目安を与える。遷移域と超臨界域の境界は、相似解法によって厳密解を求めることができるが、次のような簡単な計算によって見当をつけることができる。

計算では、初期に液相と気相がそれぞれ一様な熱力学的状態にあると仮定して、次の時間ステップでの液滴表面の状態を、表面から気・液相側に1メッシュ離れた位置での一様状態までの変化を直線で近似した、折れ線状の温度・濃度分布を用いて定めている。このため、液滴表面の状態が臨界点に近づいてくると、使用した繰り返し法による相平衡計算では収束解が得られにくくなる。理由は、混合系臨界状態にある表面の近傍場は特異になるが、折れ線分布ではこの特性を捉えることができないからである。しかし、さらに圧力が上がって、始めから液滴の表面状態が超臨界状態にあるようになると、相平衡計算が不要になるので、再び折れ線分布を用いて計算できるようになる。この事実より、相平衡条件を除外した計算で、高压側から徐々に圧力を下げていけば、界面が臨界状態になる圧力として、最小気化時間を与える条件を見積もることができる。この考えを定式化して、液体表面が混合系臨界状態になる条件として

$$\frac{T_c - T_{*,t=0}}{1 - Y_c} = T_g - T_{*,t=0} \quad \dots\dots\dots (4)$$

を得る。臨界値 T_c と Y_c は相平衡計算より圧力 P の関数として求まるので、上式は、初期液滴温度 $T_{*,t=0}$ をパラメータとして、遷移域と超臨界域の境界での圧力 P_m と雰囲気温度 T_g との関係を与える。

図7に式(4)をプロットした。初期液滴温度が高い場合において、よい一致を示している。

参考のために図7に混合系臨界温度 T_c の圧力依存性も記入してある。雰囲気圧力を上げていくと遷移領域の境界線は T_c が初期液滴温度 $T_{*,t=0}$ に等しくなる条件で交わることになる。

5. 結論および考察

超臨界雰囲気中に置かれた単一燃料液滴の蒸発過程の数値シミュレーションを行い、蒸発特性を明らかにした。重要な知見は、液滴の生涯をとおして表面が存在する亜臨界蒸発様態、途中で表面が臨界状態に達し、その後、連続的相変化を起こす遷移蒸発様態、それに、始めから連続的相変化の起きる超臨界蒸発様態の三つの蒸発様態が同定できたことであり、初期条件によっていずれの様態が実現されるかを表すマップを作成することができた。各領域で気化時間の圧力依存性が異なり、一定の初期液滴温度ならびに雰囲気温度の下で圧力を変化させていった場合、遷移領域と超臨界領域の境界で気化時間は最小値を取る。初期液滴温度および雰囲気温度が高くなると遷移領域の圧力幅は狭くなり、気化時間は燃料臨界圧の近くでカスプ状の最小値を取るようになる。火炎の存在は雰囲気温度を高めることに等価であるから、これは実験で知られている燃焼時間の圧力依存性をよく説明する。

最後に、本稿の結果を噴霧に当てはめる際の問題点について触れておくことは重要であろう。これまで、始めに液滴ありきとして、その蒸発過程を考えてきたが、元々液滴は液体燃料の微粒化によって作られるものである。はたして超臨界雰囲気中に噴射した液体燃料において効率的な微粒化が達成されるかどうかは、別の問題である。これまで用いられてきている手法による微粒化は表面張力の存在によって達成される(ほかにも超臨界液体状態から凝縮する形でもできるのではないか)。これによれば、液体の微粒化過程にあつては、最小気化時間条件より、雰囲気圧力あるいは雰囲気温度が低く抑えられていなければならないことになる。これより、効率的な液体燃料の気化・燃焼を期待するには、比較的低圧時に微粒化を行い、続いて一気に高温高压にするのがよいと知れる。これに対して、液体燃料が始めから連続的相変化を起こすような条件(ただし、この場合には気化速度が大きい)で噴射されるとすれば、微粒化は困難で、周囲の酸化剤との効率的な混合を期すには、液体同士の混合と同様、攪拌操作が必要になってくるであろう。すなわち、この場合には流体力学的な問題が不可分にかかわってくることになる。

文 献

- (1) Spalding, D. B., *ARS J.*, **29**(1959), 828-835.
- (2) Brzustowski, T. A., *Can. J. Chem. Eng.*, **43**(1965), 30-35.
- (3) Wieber, P. R., *AIAA J.*, **1**(1963), 2764-2770.

- (4) Rosner, D. E., *AIAA J.*, **5**(1967), 163-166.
- (5) Manrique, J. A. and Borman, G. L., *Int. J. Heat Mass transf.*, **12**(1969), 1081-1095.
- (6) Faeth, G. M., Dominicus, D. P., Tulpinsky, J. F. and Olson, D. R., *Twelfth Symp. (Intl.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA*, (1969), 9-18.
- (7) Matlosz, R. L., Leipziger, S. and Torda, T. P., *Int. J. Heat Mass Transf.*, **15**(1972), 831-852.
- (8) 角田敏一・広安博之, 機論, **44**-387, B(1978), 831-852.
- (9) 角田敏一・広安博之, 機論, **46**-408, B(1980), 1591-1597.
- (10) Sato, J., Tsue, M., Niwa, M. and Kono, M., *Combust. Flame*, **82**(1990), 142-150.
- (11) Shuen, J. S., Yang, V. and Hsiao, C. C., *Combust. Flame*, **89**(1992), 299-319.
- (12) Delpanque, J. P. and sirignano, W. A., *AIAA Paper*, 91-0075, (1991).
- (13) Hsieh, K. c., Shuen, J. S. and Yang, V., *Combust. Sci. Technol.*, **76**(1991), 111-132.
- (14) Umemura, A., *In Mathematical Modeling in Combustion Science*, J. D. Buckmaster and T. Takeno eds., Lecture Notes in Physics 299, (1988), 52-66, Springer-verlag, Heidelberg.
- (15) 梅村章, 機論, **52**-478, B(1986), 82-94.
- (16) Umemura, A., *Twenty-First Symp. (Intl.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA*, (1986), 463-471.
- (17) Chang, X. Y., Fujiwara, T. and Umemura, A., *In Progress in Astronautics and Aeronautics 113*, A. L. Kuhl et al eds., AIAA, (1988), 168-181, Washington DC.
- (18) 梅村章・張新宇・藤原俊隆, 機論, **57**-535, B(1991), 1108-1113.