水蒸気を含む高温気流中に懸垂した液滴の蒸発速度*
(第2報, 炭化水素液滴の場合)廣 光 永 兆^{*1}, 川 口 修^{*2}Evaporation Rate of a Suspended Droplet
in Hot Air Flow Containing Water Vapor
(2nd Report, Droplet of Water-Insoluble Paraffin Hydrocarbon)

Nagayoshi HIROMITSU and Osamu KAWAGUCHI

The influence of environmental water vapor on the evaporation rate constant was reported for a single suspended droplet of water or water-soluble liquid in the previous report. The present report concerns the evaporation rate of paraffin hydrocarbon droplets, representing fossil oil droplets, which are insoluble in water, suspended in a hot air flow containing water vapor, as in the 1st study. The line which indicate the time history of the square of droplet diameter is composed of two linear lines connected incontinuously. In the first stage, the evaporation of hydrocarbon occurs and in the latter, water introduced into the droplet from the environment evaporates. The evaporation rate constant of a hydrocarbon droplet increases with the addition of water vapor because of condensation of water at the droplet surface. The energy supply from water condensation and the increase of evaporation rate were verified using a simplified model of energy balance based on experimental data.

Key Words: Liquid Fuel, Evaporation, Heat Transfer, Mass Transfer, Condensation

1. 緒 言

高温気流中に水蒸気が存在すると、そこに存在する液滴の蒸発過程や蒸発速度に大きく影響することが考えられる。

著者らは第1報⁽¹⁾において、液滴に水とエタノールを用いて、高温水蒸気付加雰囲気中における蒸発実験により液滴の蒸発速度定数への水蒸気濃度の影響を調べた。その結果、高温の雰囲気では、低温の水蒸気付加雰囲気中における液滴の蒸発⁽²⁾で見られたような、蒸気濃度の大きな影響は認められなかった。しかしながらエタノールを用いた場合、液滴表面における水蒸気の凝縮による熱伝達によって、蒸発速度は飛躍的に増加することが明らかにされた。

前報で用いたエタノールは非常に親水性が高く、常温においても空気中から水分を吸収しやすい。このことは液滴表面からのリバウンドが少ないことを示し、雰囲気からの水蒸気の凝縮熱を、そのまま水の蒸発潜熱という形で逃がしてしまうことが少ないため、凝縮

による熱伝達という現象にはプラスに働く。噴霧として用いられる液体の中には親水性をもたないものも多く、雰囲気中の水蒸気濃度がそのような液体の蒸発にどのように影響するかについては、よくわからない。

そこで本報では、高温の雰囲気中の水蒸気濃度が液滴の蒸発速度に与える影響について、疎水性液体である数種のパラフィン系純炭化水素の懸垂液滴を用いて実験的に調査した。特に、液滴表面における水蒸気の挙動について着目した。

記 号 表

T_b : 沸点
ΔH_v : 蒸発潜熱
s : 溶解度
σ : 表面張力
D_0 : 初期液滴直径
D_1 : t_e [s] 後の液滴直径
t_e : 蒸発時間
$\overline{K_e}$: t_e [s] 間の平均蒸発速度定数

2. 実験装置および実験方法

本研究で用いた実験装置は、第1報で用いたものと同じで、またその手法についてもほぼ同様であるので、

* 原稿受付 1996年7月26日。

^{*1} 正員、慶應義塾大学大学院(〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。^{*2} 慶應義塾大学理工学部。

詳細についてはそちらを参照されたい。液滴懸垂位置や、雰囲気温度、雰囲気流速などの基本的な実験条件についても、水、エタノールの結果と比較するために、第1報の実験条件と同じにした。雰囲気中の水蒸気濃度は、気体中の体積割合で設定しており、以下に示す水蒸気濃度はすべて体積濃度である。

実験に使用した炭化水素は *n*-ヘキサン(純度 96.0%以上), *n*-ヘプタン(純度 99.0%以上), *n*-オクタン(純度 97.0%以上), イソオクタン(純度 99.0%) の4種類である。液滴懸垂用の石英懸垂糸は太さ直径 100 μm 以下のものを用いた。懸垂糸の先端は液滴の懸垂を容易にするため直径 200 μm 以下程度の球状に丸めてある。これに懸垂される初期液滴の直径は、液滴の表面張力などによって、水やエタノールよりも多少小さく、およそ 0.9 mm 程度で、また大きさのばらつきも多少水やエタノールよりも大きい。

液滴の蒸発過程は高速度メモリーカメラにより撮影され、撮影条件、処理方法などすべて水、エタノールの場合と同様(こま送り速度: 200 frame/s, シャッター速度: 1/500 s)に行った。

レーザドップラー式流速測定器によって測定された液滴懸垂位置での断面流速分布はほぼ一様で、乱流強度は 3% 以下であった。また設定水蒸気濃度によらずそれらの条件は一定である。

3. 実験結果および考察

3.1 条試料の水蒸気付加雰囲気中における液滴径二乗の時間変化 水蒸気を付加した雰囲気(0, 20, 40%)中における各炭化水素の液滴直径の二乗の時間変化をそれぞれ図1~4に示す。また参考として図5にエタノールの粒径の二乗の時間変化を示した。雰囲気中に水蒸気が存在する場合、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンについては、エタノールの場合と同じように、粒径二乗変化の曲線の傾きがある点より急に変化する現象

を確認することができる。特に傾きの大きい前半部の直径と、水の蒸発速度と同程度の傾きをもつ後半部の直線の二つで構成されている点も同様である。また *n*-オクタンやイソオクタンについても、比較的水蒸気濃

Fig. 2 Time histories of squared diameter of *n*-Heptane droplets

Fig. 3 Time histories of squared diameter of *n*-Octane droplets

Fig. 4 Time histories of squared diameter of *i*-Octane droplets

Fig. 1 Time histories of squared diameter of *n*-Hexane droplets

Fig. 5 Time histories of squared diameter of Ethanol droplets

度が高い雰囲気においていくつかの液滴については同様な傾向が見られる。また前半部の直線のこう配は、水蒸気濃度が増加するにしたがって見掛け上も明らかに大きくなっており、水蒸気濃度の増加が蒸発速度の増加へ働くことを示している。この傾向もエタノールの場合と同じである。

これらの結果より、水蒸気が液滴に溶解しない疎水性液体の場合においても、液滴表面において水蒸気の凝縮が生じ、液滴内部へ取り込まれることによって、その凝縮熱により蒸発が促進されていることがわかる。また炭化水素成分が蒸発した後は、取り込まれた水が残留していることも同様である。ただし、疎水性の炭化水素の場合の水蒸気付加雰囲気中における蒸発過程は、エタノールの場合と比較すると多少異なる。

エタノールの場合、粒径二乗の曲線の傾きの絶対値がある程度の期間をもって連続的に減少するのに対し、これら炭化水素液滴の場合は、蒸発前半部と後半部における二つの直線の傾きが不連続に瞬間的に変化する。この不連続点で炭化水素はほぼ完全に蒸発したと考えられ、残留成分はほぼすべて水である。

3・2 炭化水素の液滴表面および内部における水(水蒸気)の挙動 疎水性の炭化水素液滴では凝縮した水成分が炭化水素と混ざり合わないため、液滴表面での水蒸気の凝純や水成分の凝集による小水滴の出現を高速度ビデオカメラの動画上で観察することができる。図6は水蒸気濃度30%における各試料液滴の写真である。撮影像は50 mm レンズを逆方向に設置し、二段のペローズを用いて、35 mm のフィルム面上でおよそ10倍まで拡大することができる。こま間隔は約0.4 sで、光源としてハロゲンランプの透過光を用いた。シャッタ速度は1/2 000 s、絞り $f:1.4$ の撮影条件はすべての条件で同じである。ただし、ここに示した写真の先頭こまは液滴投入直後よりもおよそ0.1 s後のものである。

これより炭化水素の液滴表面で水蒸気の凝縮が起きていることを視覚的に確認することができる。傾きが急変する時点で、炭化水素成分はほぼすべて蒸発したと考えられる。しかしエタノールの場合と違い、水が液滴試料に溶解しないために、*n*-オクタンのように比較的凝縮量が少ない場合には、水の小滴が液滴内部で十分に凝集しない。そのため、液滴内に水滴がいくつか分離して存在することが多い。炭化水素成分が蒸発した後に粒径測定が困難なのはそのためである。

ビデオの動画像の観察の結果を交えて、水蒸気付加雰囲気中の炭化水素の液滴において、図7のような水

分子の挙動と液滴の状態を推測することができる。

液滴表面温度は、雰囲気中に含まれる水蒸気濃度の飽和温度より十分低いため、液滴表面で水蒸気は凝縮を起こす。さらに次の瞬間、液滴表面で凝縮した水分

Ethanol

n-Hexane

n-Heptane

n-Octane

i-Octane

Fig. 6 Photographs of an evaporating droplet

子は凝集し、微小な水塊になる。この水塊は炭化水素成分に溶解せず、さらにその表面張力が本実験で用いた炭化水素試料に対して3倍程度も大きい(表1)ため、液滴内部に取り込まれて球状の塊として存在する。液滴内部へ取り込まれた複数の微細な水球は、凝集を繰返し、大きな水の塊へと成長する。このとき、水のまわりには表面張力の差によって必ず炭化水素成分が水滴の表面を覆うため、かなり蒸発が進行し、水の塊の表面積に対して炭化水素が液膜を形成できない程度に減少するまでは、水成分が表面に露出することはほとんどないと考えられる。よって、ほぼすべての炭化水素成分が蒸発したときにはじめて、水成分が表面に露出するために、蒸発速度定数の傾きが不連続に急変すると考えられる。不連続点の直前の曲線の傾きの絶対値は、蒸発の進行に従って多少大きくなるが、その理由についてはまだ不明である。

これらの現象は、被験液滴直径が比較的大きいため、ビデオ画像上でもある程度観察することができたが、噴霧を構成する液滴のように直径が十分小さい場合に同様の現象が生じているかどうかについてはまだ確認することができない。特に、水の塊が液滴の中央部に凝集する現象については、液滴の中心に懸垂糸が存在することの影響も大きく、これらのメカニズムや傾向がすべて実際の噴霧液滴に適用できるかどうか

については、これからの検討課題である。しかし、凝縮現象は雰囲気中の水蒸気濃度が液滴表面温度での飽和濃度より高いことで引き起こされるため、微小液滴表面においても、そのような条件下では水蒸気の凝縮が起こると考えられる。

3.3 雰囲気水蒸気濃度の液滴の蒸発速度への影響

水の液滴への溶解性にかかわらず、水蒸気付加雰囲気中では液滴表面で水成分の凝縮が生じ、取り込まれた水成分を残して液滴試料は蒸発を終了してしまうことがわかった。さらに、エタノールも含めた本研究で用いた液体試料のすべてについて、水蒸気付加雰囲気中では蒸発速度定数の増加が認められる。ただし蒸発過程後半において、取り込まれた水が蒸発を開始するため、液滴の総蒸発時間は水蒸気を付加しないものに比べて多少長くなる。

図8は、雰囲気中の水蒸気濃度増加に対する液滴の蒸発速度定数の変化を示したものである。蒸発速度定数は実測値で、蒸発時間 t_e までの平均蒸発速度定数 $\bar{K}_e$ を次式により算出した。

$$\bar{K}_e = \frac{D_0^2 - D_1^2}{t_e} \dots \dots \dots (1)$$

D_0 : 初期液滴直径,

D_1 : t_e [s] 後の液滴直径

ここで液滴内部への水成分の取込分を考えれば、厳密には蒸発速度定数はさらに大きくなると考えられる

Fig. 7 Condensation and coagulation of water at a droplet surface

Table 1 Properties of liquids

	Tb (K)	ΔH_v (kJ/kg) at Tb	s (kg/100kg)	σ (mN/m)
H ₂ O	373.15	2257	∞	
C ₂ H ₅ OH	351.47	854.8	∞	22.3 (293K)
n-C ₆ H ₁₄	341.89	336.8	0	18.4 (298K)
n-C ₇ H ₁₆	371.58	320.1	0.052 (291K)	20.8 (293K)
n-C ₈ H ₁₈	398.85	306.3	0.002 (298K)	21.8 (293K)
i-C ₈ H ₁₈	372.39	271.5	0	18.3 (298K)

Fig. 8 Relations between vapor density and increasing ratio of evaporation rate constant

が、実際の水蒸気の凝縮量の速度的な関係などまだ多くのことが不明であるため、今回は実測値をそのまま用いて見掛け上の蒸発速度定数で評価した。

液滴の種類によって、蒸気濃度増加による蒸発速度定数の変化率が異なるが、これは蒸発中の液滴表面の平衡温度が異なることにより、表面での水蒸気の凝縮量が異なるためと考えられる。図9は、小林⁽³⁾の実験によって得られた液滴表面温度と、雰囲気の水蒸気濃度増加による蒸発速度定数増加率を示したものである。同時に液滴試料の沸点温度との関係についても併記した、また図10に、液滴表面温度における液体の蒸発潜熱と水蒸気濃度増加による蒸発速度定数増加率とは、図8の結果から便宜的に直線近似で求めた、水蒸気濃度に対する蒸発速度定数の傾きの絶対値を指す。

液滴表面温度が低ければ、そこでの飽和蒸気圧がそ

れにおよそ比例して下がるので、同じ水蒸気濃度気条件でも単位時間当たりの水蒸気の凝縮量が増加し、蒸発が促進されると考えられる。さらに水蒸気濃度が高ければ、それに比して水蒸気凝縮量が増加するので、液滴表面温度が低いほど、水蒸気濃度増加の影響も受ける。これは沸点を基準にしてもほぼ同様な傾向を示すため、測定や見積もりの難しい液滴表面温度がわからなくても、沸点の高さによってその影響の大きさを推定することができる。また、その影響の大きさは表面温度の関数であり、一般的に蒸発のしやすさを表す蒸発潜熱の大きさとはいま関係はない。これはすなわちこの現象が液滴表面温度のみに依存することを示している。

液滴試料が蒸留水の場合には気流投入直後の液滴表面温度が雰囲気中の水蒸気濃度の飽和温度より低い期間においてその液滴表面で水蒸気の凝縮が生じていると考えられる。このことは液滴表面温度をより早く蒸発平衡温度に近づける方向に働き、液滴表面での現象が蒸発へ移り変わってからは、雰囲気の水蒸気濃度は水液滴の蒸発速度を抑制する方向に働くと考えられるが、実験で求めた蒸発速度定数はほとんど変化しなかった。

4. 水蒸気付加雰囲気中における液滴蒸発過程モデル

これまで述べてきた結果より、水蒸気付加雰囲気中

Fig. 9 Relations of relative effectiveness of vapor density and droplet surface temperature and boiling point

Fig. 10 Relation between relative effectiveness of vapor density and latent heat

Fig. 11 Simulated model of droplet evaporation process in a flow with water vapor

における液滴の蒸発過程について、図 11 のような、簡単なモデルを考えることができる。このモデル上では、(1)液滴表面の蒸発平衡温度は、液滴成分組成によらず、沸点が低い成分を基準に一定である、(2)水が液滴に混合された状態においても、沸点が低い物質から優先的に蒸発し、その蒸発が完了した後、残された成分が蒸発する、(3)雰囲気中の水蒸気は、その濃度が液滴表面温度での飽和水蒸気濃度より高い場合に液滴表面で凝縮を起こし、液滴表面積に比例した量が液滴内部に取り込まれる。そのとき他成分の蒸発が起こっている期間は液滴表面温度は一定であり液滴表面の単位面積単位時間当たりの水蒸気凝縮量は一定である、と仮定している。

この蒸発過程モデルの最も大きな特長は、液滴表面で水蒸気の凝縮が起こり、内部に取り込まれ、過程に従って液滴内部の水の濃度あるいは成分比が大きくなり、初期液滴成分の蒸発がすべて完了しても、その後に水で構成された二次的な液滴が残っていることである。このモデルによって、液滴試料の沸点が水蒸気よりも小さい場合の、水蒸気付加された雰囲気中における液滴の蒸発過程を説明することができる。

5. ま と め

高温の水蒸気付加雰囲気中で、種々の試料の液滴を

蒸発させ、その蒸発過程を調べた結果より以下の知見を得た。

(1) 液滴に疎水性の炭化水素を用いた場合でも、液滴表面で水蒸気が凝縮することによって熱伝達量が大幅に増加し、水蒸気濃度の増加に従って試料成分の蒸発速度は飛躍的に増加する。

(2) 試料成分が蒸発した液滴蒸発過程の後半部では、外部から凝縮した水のみが液滴を構成しているため液滴の総蒸発期間は蒸気を付加しない場合に比べて長くなる。

(3) 液滴が親水性である場合と疎水性である場合ではその蒸発過程が異なる。疎水性試料では、液滴内で水が分離して存在しているため、試料の蒸発から水の蒸発に不連続的に移行する。

(4) 水蒸気濃度増加に対する液滴の蒸発速度の増加分は、液滴表面での水蒸気の凝縮伝熱の増加分に相当すると考えられ、その大きさは液滴表面温度が低いほど大きい。またその関係は沸点によって代表させることができる。

文 献

- (1) 廣光永兆・川口修, 機論, 63-609, B(1997), 1680-1686.
- (2) 寶諸幸男・角田敏一・門脇健・牧野和仁・小寺哲, 機論, 52-473, B(1986), 215-221.
- (3) 小林清志, 機論(第2部), 20-100(1954), 826-831.