二成分混合燃料のソノケミストリーによる改質過程の
気泡崩壊時エネルギーに関するモデリング*棚橋 晃一^{*1}, 上田 一生^{*1}, 千田 二郎^{*2}Energy Modelling on Cavitation Bubble Collapse Process for
Two-Component Fuel Reformulation by Use of SonochemistryKoichi TANAHASHI^{*3}, Kazuo UEDA and Jiro SENDA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Doshisha University,
1-3 Tataramiyakodani, Kyotanabe-shi, Kyoto, 610-0321 Japan

The origin of Sonochemistry is an acoustic cavitation process in the liquid phase; those are the nucleation, growth and violent collapse. Here, instantaneous hot-spot with high temperature and pressure is generated in the local region by the bubble collapse. The authors have proposed to apply the sonochemistry into a heavy fuel oil mixed with a lower boiling point fuel for reformulation of the heavy fuel oil and reported the advantage of the mixed fuel. Thus, the several experimental results relating to the fuel reformulation in the previous studies. Then, it is necessary to clarify a theoretical analysis for reformulation process based on cavitation dynamics. Therefore, the authors develop an energy modeling on the cavitation bubble collapse have process for reformulation of two-component fuel by use of Sonochemistry. And it is confirmed that reformulation efficiency of mixed fuel is higher than that of the pure fuel case.

Key Words: Cavitation, Bubble, Sonochemistry, Numerical Simulation, Collapse Energy

1. 結 言

ソノケミストリー(以下, SC)とは, 超音波キャビテーション気泡の崩壊現象がもたらす特異な化学反応を指す⁽¹⁾. 例えば, 溶液内に超音波を照射すると, 図1に示すような圧力変動が生じ, 負圧側にて, 溶存気体を核とし, 蒸気気泡が生成する. この気泡は周囲の圧力変動に追従して, 膨張収縮を繰り返し, やがて, 急激に崩壊する. この際, 数 μm 程度の局所な領域で, 高温・高圧場が形成され, 熱分解反応や発光現象が生じる⁽¹⁾⁽⁵⁾. この現象を燃料に適用すると, 炭素結合が開裂し, 低分量成分へと改質される. ところが, 気泡崩壊時に生じる温度が, 改質効果を左右する重要な因子ではあるものの, 局所的な場であるため, 直接測定されていないばかりか, 光学的手法や化学反応速度からの見積もりに留まり, その詳細が不明である.

このような中, これまで様々な理論に基づいた多くの気泡崩壊温度のモデルが提案されている⁽⁶⁾⁽⁹⁾が, 発泡気泡数を考慮しないことに加え, その現象の複雑さゆえに, あらゆる現象に対し合致する確固たるモデルは

構築されていない. 特に, Mizukoshi ら⁽¹⁰⁾や Suslick⁽¹¹⁾らが指摘する溶液のある蒸気圧にて, 改質効果が最大となることに加え, この特性が溶液に投入した超音波のエネルギーに左右されるとの報告もあり⁽¹¹⁾, SCに関する現象を解明するためにも, 蒸気圧に起因した改質効果の特性を勘案したモデルの構築が切望される.

これまで著者の一人⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾は, キャビテーション気泡の崩壊が起因した種々の現象に対し, 気泡動力学に基づき解析を行ってきた. また, 本研究では, 石油精製時に副生成される重質系燃料を SC により改質することを試みており, 上述した蒸気圧に起因した改質効果の特性を生かすため, ガソリンや軽油などの低沸点燃料を混合し, その結果, 混合燃料の蒸気圧向上とい

Fig.1 Acoustic cavitation growth process from nucleation to collapse

* 原稿受付 2009年3月16日.

^{*1} 正員, 同志社大学大学院工学研究科(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3).

^{*2} 正員, フェロー, 同志社大学理工学部.

E-mail: jsenda@mail.doshisha.ac.jp

う特性により改質効率が向上するとの知見を得た⁽¹⁷⁾。しかしながら、従来のモデルでは、蒸気圧がおよぼす改質効果への影響について、詳細な解析が行えない。

そこで本論文では、二成分混合燃料を対象とし、核生成、気泡成長、気泡崩壊までの過程を全て考慮したSCにおける気泡崩壊時のエネルギーに関するモデルを構築し、数値解析を行なった。さらに、超音波燃料改質による実験結果との比較を行ない、本モデルの妥当性を検証した。

2. 気泡崩壊時のエネルギーモデル

本研究で構築した気泡崩壊時のエネルギーモデルの概略を図2に示す。本モデルでは、①気泡の生成数に関する計算を行い、次に②キャビテーション気泡の成長に関する計算を行う。そして気泡成長速度が負、つまり気泡が収縮過程ならば次の計算に移る。③気泡内に存在する混合燃料の比熱比に関する計算を行い、最終的に④気泡崩壊時のエネルギーを算出する。なお、進行波音場において超音波ホーンから気泡が発生していることを前提としている。単一気泡の成長・崩壊は、Rayleigh-Plesset 方程式から派生した Keller の式を用いて解いた。なお、本モデルの構築にあたり、用いた仮定を以下に示す。

- (1) 各気泡それぞれの合体、分裂は考慮しない。
- (2) 発泡した気泡は全て崩壊する。
- (3) 周囲圧の圧力上昇速度が速く、気泡内の燃料蒸気が凝縮する前に気泡崩壊を生じる。
- (4) 気泡核の生成は溶液中に溶解する不凝縮性の溶解気体の析出により生じる。
- (5) 気泡界面の温度は、液体の温度と等しい。
- (6) 気泡内部は温度、圧力ともに均一である。
- (7) 気泡内の比熱比は、気泡の大きさにより変化する。

2.1 混合燃料の物性値推算 本論文では、物性が異なる相互溶解可能な燃料同士の混合すなわち多成分化した燃料における各温度での輸送物性値や蒸気圧を算出する必要がある。そこで本論文では、各物性値を NIST Mixture Property Database⁽¹⁸⁾より推算した。但し、表面張力 σ_i に関しては、本プログラムで算出できないため、以下に示す推算式⁽¹⁹⁾より求めた。

$$\sigma_{mi}^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] \cdot (\rho_{li} x_i - \rho_{vi} y_i) \quad (1)$$

ここで、 σ_{mi} [N/m]は混合燃料の表面張力、 i は各化学種、 $[P_i]$ は i 成分のパラコール、 ρ_{lm} , ρ_{vm} [mol/m³]は混合燃料の液相および気相の分子密度、 x_i , y_i は液相および気相における i 成分のモル分率をそれぞれ示す。また、蒸気圧の推算には、以下に示す修正 BWR⁽²⁰⁾より求めた。

$$\begin{aligned} P = & RT\rho_l + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} + \frac{E_0}{T^4} \right) \rho_l^2 \\ & + (bRT - a - d/T - e/T^4 - f/T^{23}) \rho_l^3 \\ & + \alpha (aRT + d/T + e/T^4 + f/T^{23}) \rho_l^6 \\ & + (c/T^2 + g/T^8 + h/T^{17}) \rho_l^3 (1 + \gamma p^2) \exp(-\gamma p^2) \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 P [MPa]は圧力、 R [J/kg·K]はガス定数、 T [K]は温度をそれぞれ示す。なお、上記以外の記号は、燃料の種類および温度により決まる定数であり、その詳細は参考文献(20)に詳しい。

気液平衡の計算結果の一例として、n-デカン

Fig.2 Schematic of energy model for cavitation collapse

Fig.3 Pressure-temperature diagram of pure fuel and mixed fuel of n-decane and n-hexadecane

($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)および $n\text{-}$ ヘキサデカン($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$), それらの混合燃料(C16/C10 , $n\text{-}$ デカンの混合割合 $X_{\text{C10}}=0.2, 0.6$)の温度-圧力線図をそれぞれ図 3 に示す. 図に示すように, 単成分燃料の飽和蒸気圧曲線は 1 本の曲線で描かれているのに対し, 混合燃料の飽和蒸気圧曲線は, 飽和液体曲線と飽和蒸気曲線からなる気液二相領域を形成する. なお, 本論文ではこれ以降, 混合燃料の蒸気圧は飽和液体曲線上の圧力とする.

2.2 気泡核生成モデル 気泡核生成は, 純粋溶液の分子間力に相当する減圧により生成する均一核生成と, 液体中に存在する微量の混入気体や溶存気体により生成する不均一核生成に大別される. 本論文では最も生成頻度が高いと思われる, 溶存気体に起因する不均一核生成のみを考慮する. 一般に, 過熱度 $\Delta\theta$ [K] が与えられた溶液中において, 半径 R [μm] を持つ単位体積における発泡気泡核数 $N(R)$ [個数] は, 核生成理論より⁽²¹⁾次式で与えられる.

$$N(R) = C(\delta_{\text{probe}}) \times \exp\left(\frac{-\Delta A}{\kappa \cdot \Delta\theta}\right) \quad (3)$$

$$\Delta A = \frac{4}{3} \pi R^2 \cdot \sigma_l \quad (4)$$

ここで, $C(\delta_{\text{probe}})$ は振幅ごとに決まる無次元定数, κ [J/K] はボルツマン定数, σ_l [N/m] は気液界面での表面張力をそれぞれ示す.

また, 気泡の成長により熱を奪われ燃料温度が雰囲気温度より低下すれば, (3)式中の過熱度 $\Delta\theta$ は図 4 に示すように燃料温度 θ_f と減圧状態における液体の蒸発温度との差であり, 飽和蒸気圧 P_v [Pa] と減圧場の雰囲気圧 P_b [Pa] を用いて, 次式のように表すことができる⁽¹⁴⁾.

$$\Delta\theta = 1/g \cdot \ln(P_v/P_b) \quad (5)$$

ここで, g は燃料により定まる定数である. なお, (5)式は単成分燃料のみを記述した場合であり, 二成分混合燃料の場合, 先述の気液二相領域を考慮して, 以下の式より求めた.

$$\Delta\theta = \frac{1}{g} \left\{ X_{\text{low}} \cdot \ln\left(\frac{P_{sl}}{P_b}\right) + X_{\text{high}} \cdot \ln\left(\frac{P_{sv}}{P_b}\right) \right\} \quad (6)$$

ここで, X_{low} と X_{high} は, 低沸点成分と高沸点成分の混合割合, P_{sl} [Pa] は飽和液体曲線上の圧力, P_{sv} [Pa] は飽和蒸気曲線上の圧力をそれぞれ示す. 厳密には二相領域内まで周囲圧力が低下すると, 高沸点成分も少なからず蒸発する. しかしながら, 蒸発量が微量であることから(6)式のように定義した.

また, 減圧場の雰囲気圧 P_b [Pa] は音圧の変動により与えられ, ソノケミストリーの効果が現れる最低音圧

は大気圧以上であることから⁽²²⁾, 絶対真空以下となる. そこで, 超音波ホーンの振動振幅 δ_{probe} [μm] を用いて, 減圧場の雰囲気圧 P_b を次式のように定義した.

$$P_b = 1 \times 10^{-4} \cdot (2 - \delta_{\text{probe}}/\delta_{\text{max}}) \quad (7)$$

ここで, δ_{max} [μm] は超音波照射に用いるホーンの最大振動振幅であり, 本論文ではこれ以降, $\delta_{\text{max}} = 124 \mu\text{m}$ の超音波ホーンを用いるものとする.

成長可能な最小気泡核半径 R_c [μm] は, 次の Laplace-Kelvin⁽²³⁾の式で与えられる.

$$\frac{P_l - P_v}{\rho_l} (P_w - P_r) = \frac{2\sigma_l}{R_c} \quad (8)$$

ここで, ρ_l [kg/m^3] 液体の密度, ρ_v [kg/m^3] 気体の密度, P_w [Pa] は気泡壁の圧力, P_r [Pa] は気泡から無限遠における溶液の圧力をそれぞれ示す.

(8)式より, 最小減圧場における雰囲気圧すなわち $P_b = 1.0 \times 10^{-4}$ の引張圧力 $P_w - P_r$ で正規化した各引張圧力の値と最小発泡気泡核半径 R_c の変化の計算結果を図 5 に示す. なお, 計算は $n\text{-}$ ヘキサデカン, $n\text{-}$ デカンおよび C16/C10 ($X_{\text{C10}}=0.4$) で行ない, P_w には燃料蒸気圧を与えた. この結果より, 本条件に対する最小の R_c は $0.8 \mu\text{m}$ 程度となり, 本論文では $1 \mu\text{m}$ 以上を気泡核半径として取り扱うことにする.

次に, 気泡群の背景光撮影実験の結果を参考にして,

Fig.4 Schematic diagram of definition for degree of super-heat

Fig.5 Relation between critical bubble radius and normalized differential pressure

(3)式における $C(\delta_{probe})$ の値を算定する。なお、撮影実験の方法および条件は次章に記述する。得られた気泡画像より、発泡気泡核数は、同一の振動振幅における差がそれほど無く、過熱度のみに依存している。

したがって、 $C(\delta_{probe})$ は、超音波ホーンの振動振幅 δ_{probe} [μm] および最大の振動振幅 δ_{max} [μm] を用いて次式のよう

$$C(\delta_{probe}) = C' \times \delta_{probe} / \delta_{max} \quad (9)$$

ここで、 C' の詳細な値は、得られた画像からも正確には判断し難く、本モデルでは、最大発泡数の値で正規化した。すなわち、 $C' = 1$ とした。

2.3 気泡成長モデル 超音波を照射した溶液中における気泡の成長過程は、以下の Keller の式⁽²⁴⁾で求められる。

$$R\ddot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}^2}{C_l^2}\right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C_l}\right) = \left(1 + \frac{\dot{R}^2}{C_l^2} + \frac{\dot{R}}{C_l} \frac{d}{dt}\right) \frac{P}{\rho_l} \quad (10)$$

ここで、 R [μm] は気泡半径、 C_l [m/s] は溶液の音速を表す。 ρ_l [kg/m^3]、 P [Pa] は気泡壁における気泡内圧力と無限遠での流体圧力の差であり、次式で表せる。

$$P = P_v + \left(P_0 + \frac{2\sigma_l}{R_0}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma_l}{R_0} - \frac{4\mu_l \dot{R}}{R} - P_f \quad (11)$$

$$P_f = P_{amb} - P_a \sin(2\pi ft) \quad (12)$$

ここで、 P_v [Pa] は蒸気圧、 P_0 [Pa] は音圧振幅、 R_0 [μm] は初期気泡半径、 γ は気泡内比熱比、 μ_l [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] は液体の粘性、 P_{amb} [Pa] は大気圧、 P_a [Pa] は実行音圧、 f [Hz] は振動周波数である。なお、 γ は次節で詳細な説明を行う。

実行音圧 $P_a = 0.08, 0.12, 0.16, 0.2$ MPa に対する気泡半径の成長履歴の一例を、縦軸に初期気泡半径で正規化した気泡半径で図 6(a) に示す。なお、このときの供試燃料は C16/C10 混合燃料とし、混合割合は $X_{C10} = 0.2$ であり、図 6(b) にはそのときの圧力履歴を示す。実行音圧が低い条件では、気泡の成長が緩慢であり、比較的早期に崩壊する。これは、気泡壁の圧力と周囲液体圧力のバランスによるものである。また、先述したように、大気圧以下の実行音圧である $P_a = 0.08$ MPa では、急激な崩壊が生じないことが確認できる。次に、初期気泡径 $R_0 = 10 \mu\text{m}$ とした際の、C16/C10 の各混合割合、各音圧に対する気泡成長割合 R_{max}/R_0 の結果を図 7 に示す。なお、 R_{max} [μm] とは、最大気泡径であり、 R_0 は気泡径分布をもちますが、最頻値に近い粒径 $R_0 = 10 \mu\text{m}$ ^[25] を代表気泡として採用しました。本論文ではこれ以降、初期気泡径 $R_0 = 10 \mu\text{m}$ とする。この図より、各音圧で、低沸点燃料の混合割合が高くなるにつれ、 R_{max}/R_0 の値が直線的に増加する。つまり、低沸点

燃料を混合すると、気泡が成長し難い重質系燃料の気泡成長を改善することができる。

2.4 気泡崩壊時に生じる温度 超音波照射場において、生成した気泡は、減圧期間において成長する蒸気キャビテーション気泡であり、溶液内の圧力が大気圧または零圧気圧に戻り、加圧期間になると瞬時に熱力学的バランスが崩れ、収縮し、球形振動から非球形振動となり崩壊する。この際、気泡内部は準断熱圧縮され、その内部は高温・高圧となる。Nolting-Neppiras⁽⁹⁾によれば、崩壊する直前の気泡内部の温度すなわち崩壊温度 T_{max} [K] は以下に示す式で記述できる。

$$T_{max} = T_0 (R_{max}/R_{brk})^{3(\gamma-1)} \quad (13)$$

ここで、 T_0 [K] は周囲液体温度、 R_{brk} [μm] は崩壊時の気泡径をそれぞれ示す。なお、本研究では、気泡が断熱

Fig.6 Temporal change in cavitation bubble radius under variable acoustic pressure

Fig.7 Calculation result for bubble growth ratio with variable acoustic pressure for C16/C10

的に膨張する際における気泡内温度の低下度合いを詳細に把握することが難しいため、最大気泡半径をとった時の気泡内温度は周囲液体温度 T_0 と仮定した。崩壊気泡径 R_{brk} に関しては、実験的には明らかにされておらず、詳細な値が不明である。一方、Rayleigh-Taylor⁽²⁶⁾の球形気泡の安定性理論によれば、 R_0 以下にまで収縮した気泡は球形を保てず、非球形振動となり、崩壊が開始されるものの、非球形振動時においても気泡は収縮しており、この収縮は振動モードすなわち超音波照射場の複雑な現象に依存する。そこで、本論文で取り扱う最小気泡核半径である $1\ \mu\text{m}$ を崩壊気泡径とした。

また、Lohse ら⁽²⁶⁾が指摘するように、液体の圧縮性を考慮すると、気泡の収縮速度は、溶液の音速を超えるほど高くない。つまり、気泡内比熱比は、瞬時に断熱係数となるのではなく、気泡壁速度に依存した時間的な変動があると考えられる。そこで、Lohse ら同様に比熱比を気泡壁速度の関数として与えるため、Prosperetti⁽²⁸⁾が提案する Peclet 指数 P_e を導入した。

$$P_e = R_0^2 \dot{R} / \alpha \quad (14)$$

ここでの $\dot{R}$ は収縮速度であり、Keller の式から算出した。 α は熱拡散係数であり、アルゴンでは $19.28\ \text{m}^2/\text{s}$ 、空気では $19.0\ \text{m}^2/\text{s}$ となる。これを用いて、以下の式にて気泡内気体の比熱比 γ を求めた。

$$\kappa_i = h_i \cdot \left[\log \left(\frac{P_{ei}}{60000} \right) \right] + 1 \quad (15)$$

$$\gamma = \kappa_0 \left(\frac{V_0}{V_{\max}} \right) + \sum_i \kappa_i \cdot X_i \times \left(\frac{V_{\max} - V_0}{V_{\max}} \right) \quad (16)$$

ここで、 κ_i は各化学種の比熱比、 P_{ei} は各化学種の Peclet 指数、 h_i は化学種ごとに決まる定数、 κ_0 は溶存気体の比熱比、 $V_0 [\mu\text{m}^3]$ は初期気泡体積、 $V_{\max} [\mu\text{m}^3]$ は最大気泡径での気泡体積、 X_i は溶液の混合割合をそれぞれ示す。

以上の手順に従い、気泡内比熱比および気泡崩壊時の気泡内温度を求める。一例として、n-ヘキサデカンと C16/C10 ($X_{C10} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) における比熱比を横軸 Peclet 指数 P_e で整理したものを図 8 に示す。各燃料ともに、収縮速度が増加するに伴ない気泡内比熱比が向上する。次に、実行音圧 $P_a = 0.126, 0.13, 0.134\ \text{MPa}$ に対し、縦軸に気泡崩壊時に生じる温度を $P_a = 0.134\ \text{MPa}$ 、 $X_{C10} = 0.0$ の計算値で正規化し、横軸に混合割合で整理したものを図 9 に示す。なお、供試燃料は、先ほどの比熱比と同様である。各音圧において、低沸点燃料の混合割合が低下するにしたがい崩壊温度

は高い。この傾向は、気泡の成長割合とは逆であり、気泡内比熱比と同じことから、崩壊温度は気泡内比熱比の影響が支配的である。また、低蒸気圧溶液の崩壊温度が高いことが実験的に解明されており⁽¹⁾、この傾向と一致する。

2.5 気泡崩壊時に生じるエネルギー 先述した崩壊温度により高エネルギーが生じるならば、熱力学のエネルギー式より、1つの気泡内の蒸気成分に与える崩壊時エネルギー $E_{col} [\text{kJ/kg}]$ は次式で表せる。

$$E_{col} = C_v (T_{\max} - T_0) \quad (17)$$

Fig.8 Relation between peclet number and specific heat ratio for C16/C10

Fig.9 Calculation result for normalized collapse temperature with variable acoustic pressure for C16/C10

Fig.10 Calculation result for collapse energy of C16/C10

ここで, C_v [kJ/K·kg] は定積比熱である. (17) 式は単一気泡の崩壊により生じるエネルギー量を示す.

実行音圧 $P_a = 0.126, 0.13, 0.134$ MPa での, C_{16}/C_{10} の各混合割合 $X_{C_{10}} = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ における (17) 式で求めた気泡崩壊時のエネルギーを $X_{C_{10}} = 0.0, P_a = 0.134$ MPa の計算値で正規化し, 図 10 に示す. 音圧ごとに, 低沸点燃料の混合割合が低下するにしたがい崩壊時のエネルギーは増加する. この傾向は崩壊時の温度と同一であり, 気泡成長割合とは逆である. つまり, 各々の気泡における崩壊時のエネルギーは, 気泡成長割合より気泡内比熱比の影響が主要因である.

(17) 式より算出した単一気泡における崩壊時のエネルギー E_{col} に, (3) 式より求めた発泡気泡数 $N(R)$ を乗じ, 溶液内に与える全エネルギー E_{tot} [kJ/kg] を以下に示すように求めた.

$$E_{tot} = E_{col} \times N(R) \quad (18)$$

(18) 式が最終的に気泡崩壊により溶液に与えられた全エネルギーとなる.

3. 実験条件および計算条件

実験条件および計算条件を表 1 に示す. 実験はガラス製の容器内 (直径: 22 mm, 高さ 83.5 mm) に, 予めアルゴンでバブリングを行なった燃料を 15 cm³ 封入し, 密閉条件下で超音波を直接照射した. そして, 3 分ごとに, 振動子付近の燃料を 1 μ l サンプルとして採取し, ガスクロマトグラフを用いて成分分析を行ない, 下記に記す式にて, 燃料改質に必要なエネルギー E_{exp} kJ/kg を求めた.

$$E_{exp} = \sum dS/dt \cdot dH \cdot V_{fuel} \cdot t_{irrad} \quad (19)$$

ここで, dS/dt [μ mol/(l·min)] はガスクロマトグラフから得られた各分解生成物の生成速度, dH [kJ/(mol)] は各分解生成物を生成するのに必要なエンタルピー, V_{fuel} [cm³] は供試燃料の体積, t_{irrad} [min] は超音波総照射時間をそれぞれ示す. なお, $t_{irrad} = 12$ min であり, 気泡崩壊時に生じたエネルギーが全て燃料改質に使用したと仮定した. また, 気泡群の背景光撮影を行ない, 気泡生成量も調べた. その際, 得られた画像から撮影領域と気泡との比より, ボイド率を算出した. 一方, 計算は 2 階の非線形微分方程式である (10) 式を 4 次の Runge-Kutta 法により解析解を求め, 各値を算出した. ただし, 本論文では, 発泡した気泡各々による成長または崩壊に与える影響は考慮せず, 発泡気泡全て崩壊すると仮定しているため, 定性的な考察に留める.

供試燃料には前節と同様 C_{16}/C_{10} 混合燃料を用い, 混合割合は $X_{C_{10}} = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ と

Table 1 Experimental and numerical conditions

	Exp.	Pred.
Test fuel volume V_{fuel} [cm ³]	15.0	-
Ultrasonic frequency f [kHz]	20.0	20.0
Probe diameter d_{probe} [mm]	13.0	13.0
Probe amplitude δ_{probe} [μ m]	31, 62, 93	31, 62, 93
Acoustic Pressure P_a [MPa]	0.126, 0.130, 0.134	0.126, 0.130, 0.134
Total irradiation time t_{total} [min]	12.0	-
Dissolved gas (Specific heat ratio κ_g)	Ar (1.67)	Ar (1.67)
Ambient pressure P_{amb} [MPa]	0.101	0.101
Fuel temperature T_{fuel} [K]	293.0, 278.0	293.0, 278.0

Table 2 Mixed fuel properties

Mole Fraction of $C_{10}H_{22}$	0.05	0.1	0.15	0.2	0.4	0.6	0.8
Specific heat ratio κ	1.445	1.439	1.433	1.428	1.406	1.385	1.365
Density ρ [kg/m ³]	792	791	790	788	739	769	756
Vapor Pressure P_v, P_{sat} [Pa]	0.61	2.03	3.8	6.08	20.27	42.56	72.95
Lower vapor pressure P_{lv} [Pa]	0.072	0.1	0.14	0.18	0.35	0.6	1.02
Surface Tension $\sigma_f \cdot 10^3$ [N/m]	30.43	30.08	29.75	29.42	28.16	27.00	25.96
Viscosity $\eta_f \cdot 10^6$ [Pa·s]	3214	3049	2892	2742	2203	1731	1312
Sound Speed C_f [m/s]	1464	1460	1455	1450	1426	1396	1354

Table 3 Pure fuel properties

Test Fuel	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{16}H_{34}$
Specific heat ratio κ [-]	1.340	1.341	1.354	1.450
Density ρ [kg/m ³]	278K	752	772	778
	293K	738	759	765
	300K			788
Viscosity η_f [μ Pa·s]	278K	1199	2053	2415
	293K	940	1540	1789
	300K			2896
Sound speed C_f [m/s]	278K	1367	1405	1435
	293K	1296	1335	1362
	300K			1431
Surface Tension $\sigma_f \cdot 10^3$ [N/m]	278K	26.92	28.87	29.37
	293K	25.04	26.93	27.42
	300K			29.77
Vapor Pressure P_v [Pa]	278K	35.7	2.15	0.658
	293K	120	9.74	3.45
	300K			0.117

した. 各混合燃料の物理特性は表 2 に示すとおりである. また比較のために, n-デカン($C_{10}H_{22}$), n-ドデカン($C_{12}H_{26}$), n-トリデカン($C_{13}H_{28}$), n-ヘキサデカン($C_{16}H_{34}$) 種類の単成分燃料を使用し, 表 3 に示すように, それぞれ燃料温度を変更することにより, 様々な物理特性の条件下にした. なお, 超音波振動子の振幅を $\delta_{probe} = 31, 62, 93$ μ m であり, それに対応する実行音圧は $P_a = 0.126, 0.130, 0.134$ MPa である.

4. 計算結果および考察

発泡した気泡が飽和状態となる気泡生成開始から $t_{end} = 3$ s における実験結果より得られたボイド率の値を

図 11(a)に、計算より得られた発泡気泡数の値を図 11(b)にそれぞれ示す。なお、図 11(b)の発泡気泡半径は初期気泡径の $R=10[\mu\text{m}]$ を用いた。また、各図とも実行音圧 $P_a=0.130\text{ MPa}$ の条件である。実験結果、計算結果問わずに、単成分燃料、混合燃料ともに飽和蒸気圧の増大に伴ない気泡生成量が増加する。また、実験結果および計算結果ともに、混合燃料は単成分燃料に比べ、蒸気圧に対する気泡生成量の勾配が異なる。これは、混合燃料の蒸発特性が、飽和液体曲線から飽和蒸気圧曲線までの圧力幅を有することにより、単成分燃料と同じ蒸気圧でも蒸発し難いことに起因する。以上より、

計算結果は定性的な傾向が等しいことから、実験結果を概ね再現している。

実行音圧 $P_a=0.126\text{ MPa}$ に対して(17)式で得た各単成分燃料および各 $C16/C10$ 混合燃料における崩壊エネルギーの計算値と蒸気圧の関係を図 12 に示す。なお、各計算結果は $10000[\text{KJ/kg}]$ オーダーである n -ヘキサデカンの値で正規化している。単成分燃料、混合燃料ともに蒸気圧が低下するにしたがい、崩壊エネルギーは増加するが、その増加率が異なる。これは、単成分燃料に比べ混合燃料の比熱比が高いからである。

次に、 $C16/C10$ 、各振幅における(19)式で得た実験値

Fig.11 Comparison of bubble number measured and predicted

Fig.13 Comparison of collapse energy measured and predicted

Fig.12 Collapse energy of pure fuel and $C16/C10$ ($P_a=0.126\text{ MPa}$)

Fig.14 Comparison of bubble collapse energy measured and predicted for pure and $C16/C10$ fuel

を図 13(a)に, (18)式で得た計算値を図 13(b)それぞれ示す. なお, 図 13(a)は $X_{C10}=0.0$, 実行音圧 $P_a=0.134$ MPaの実験値で, 図 13(b)も同様の条件下での計算値でそれぞれ正規化した. 実験結果より, 振幅ごとにエネルギーが最大となる蒸気圧の存在が確認でき, エネルギーが最大となる蒸気圧は, 音圧の低下に伴ない高くなる. 一方, 計算結果においても同様の傾向があるものの, 高蒸気圧領域においては, 実験結果より高いエネルギーとなる. 実現象では, 蒸気圧が 10[Pa]を超える範囲では気泡が過剰に生成し, 干渉効果を起こして改質に有効な気泡が減少したためだと考えられる. また, 計算では, 発泡気泡による音圧の減衰効果に起因する気泡成長かつ崩壊の抑制を無視したからだと考えられる.

実行音圧 $P_a=0.126$ MPa に対し, 各 C16/C10 混合燃料および各単成分燃料の(18)式で求めた計算結果および(19)式で求めた実験結果を図 14 に示す. なお, 計算結果は $X_{C10}=0.2$ の計算値で, 実験値も同様に $X_{C10}=0.2$ の実験値でそれぞれ正規化している. 実験結果では, 混合燃料と単成分燃料のエネルギーが最大となる蒸気圧が異なり, 且つ単成分燃料より混合燃料のエネルギーが高く, 計算結果でも同様の傾向がある. ところが, エネルギーが最大となる蒸気圧より低蒸気圧側では, 実験結果は急速に低下するのに対し, 計算結果では緩慢である. これは, 本モデルが発泡した気泡全てが崩壊すると仮定し, 崩壊しない気泡を無視したことによる. しかしながら, 定性的な傾向が等しいことから, 気泡崩壊時のエネルギーを対象とした本モデルは, 実験結果を概ね再現している. 以上より, 二成分混合燃料におけるソノケミストリーによる燃料改質では, 高沸点成分により高崩壊エネルギーを得て, 低沸点成分により反応領域が拡大し, 高効率な反応が実現できる.

5. 結 言

- (1) ソノケミストリーにおいて, 各燃料が持つ物理特性, 発泡気泡数を考慮した新たな気泡崩壊時のエネルギーモデルを構築した.
- (2) 本モデルは二成分燃料の取り扱いが可能である.
- (3) 揮発性の低い燃料種は気泡崩壊時に生じるエネルギーが高いものの, 気泡発泡数が少ないため, 溶液に与えられるエネルギーは低くなる.
- (4) 比較的揮発性に富む低沸点燃料は気泡発泡数が多いものの, 気泡崩壊時に生じるエネルギーが低いいため, 溶液に与えられるエネルギーは低くなる.
- (5) 計算結果から, 低沸点成分の混合に起因した重質系燃料のソノケミストリーによる燃料改質は, 発泡気泡数の増大により, 溶液に与えられるエネルギー

が高くなることを確認できた.

謝 辞

本研究は, 文部科学省学術フロンティア推進事業「次世代ゼロエミッション・エネルギー変換システム」の支援を受けた. ここに記して謝意を表する.

文 献

- (1) Suslick, K. S., John J. Gawienowski, Paul F. Schubert and Hau H. Wang, "Alkane Sonochemistry", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.87 (1983), pp.2299-2301.
- (2) Suslick, K. S., D.A. Hammerton and R. E. Cline, Jr., The Sonochemical Hot Spot, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.108 (1986), pp.5641-5642.
- (3) Price, G. J., and McCollom, M., The effect of high-intensity ultrasound on diesel fuels, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.2, No.2 (1995), pp.S67-70.
- (4) D. F. Gaitan, L. A. Crum, C. C. Church, and R. A. Roy., Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable cavitation bubble, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol.91, No.6 (1992), pp.3166-3183.
- (5) S. Hatanaka, Yasui, K., Tuziuti, T., Kozuka, T., and H. Mitome, Influence of bubble clustering on multibubble sonoluminescence, *Ultrasonics*, Vol.40 (2002), pp.655-660.
- (6) Yasui, K., Effect of thermal condition on bubble dynamics near the sonoluminescence threshold, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol.98, No.5 (1995), pp.2772-2782.
- (7) Löfstedt, R., Barber, B. P., Putterman, S. J., Toward a hydrodynamic theory of sonoluminescence, *Phys. Fluids A*, Vol.5, No.11 (1993), pp.2911-2928.
- (8) Suslick, K. S., Sonochemistry in non-aqueous liquid, *Ultrasonics*, Vol.22 (1984), pp.33-36.
- (9) Nolingk, B. E., Cavitation produced by ultrasonic theoretical conditions for the onset of cavitation, *Proc. Phys. Soc. B*, Vol.14, No.8 (1951), p.1032.
- (10) Y. Mizukoshi, H. Nakamura, H. Bandow, Y. Maeda and Y. Nagata, Sonolysis of organic liquid: effect of vapor pressure and evaporation rate, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol.6 (1999), pp.203-209.
- (11) Hanada, S., Ueda, K., Wada, Y., Senda, J., Watanabe, Y., Fundamental Study on Fuel Reformulation through Sonochemistry and Phase Equilibrium Theory (1st Report: Sonochemistry in Fuel), *JSME B*, Vol.72, No.724 (2006), pp.2984-2891.
- (12) Yonezawa, T., Senda, J., Yoshiki, M., Saitou, M., Fujimoto, H., Miki, H., Behavior of Bubbles in a Vibration Field, *JSME B*, Vol.49, No.53 (1987), pp.1894-1899.
- (13) Senda, J., Nishikori, T., Hojyo, Y. and Hujimoto, H., Modeling of Atomization and Vaporization Process in Flash Boiling Spray (1st Report, Change in Atomization Characteristics with Back Pressure), *JSME B*, Vol.60, No.578 (1994), pp.3551-3555.
- (14) Senda, J., Nishikori, T., Hojyo, Y. and Hujimoto, H., Modelling of Atomization and Vaporization Process in Flash Boiling Spray (2nd Report, Model Analysis on Atomization and Vaporization Process), *JSME B*, Vol.578, No.60 (1994), pp.3556-3562.
- (15) Kawano, D., Goto, Y., Odaka, M., and Senda, J., Modeling Atomization and Vaporization Processes of Flash-Boiling Spray, SAE2004-01-0534 (2004).
- (16) Wada, Y., and Senda, J., Cavitation Induced Breakup Model for Multicomponent Fuel Spray, *JSME B*, Vol.72, No.724 (2006), pp.3113-3120.
- (17) Ueda, K., Senda, J., Fundamental Study on Fuel Reformulation through Sonochemistry and Phase Equilibrium Theory (2nd Report: High Efficiency Fuel

- Reformulation by Applying Sonochemistry into Multi-Component Fuel), *JSME B*, Vol. 73, No.732 (2007), pp. 1723-1730.
- (18) Friend, J. F., *NIST Mixture Property Database Users' Guide*, (1992).
- (19) Ohe, S., *The Properties Constant number Prediction of engineering (in Japanese)*, (1985), Nikkankogyoshinbun.
- (20) Saito, S., *A Fundamental of Equilibrium Properties Prediction (in Japanese)*, (1976), , pp.143-178, Baifukan Co., LTD.
- (21) Cole, R., *Boiling Phenomena*, Vol.1, (Hemisphere Public, Washigton, 1997), p.77.
- (22) Nakamura, *Ultrasonic (in Japanese)*, (2001), p.176, Corona Publishing Co., LTD.
- (23) Cole, R., *Boiling Phenomena*, Vol.1, (Hemisphere Public, Washigton, 1997), p.117.
- (24) Keller, J. B., and Miksis, M., Bubble oscillation of large amplitude, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol.68 (1980), pp.628-633.
- (25) Kato, H., Cavitation, *makisyoten*, (1979), pp.21-23.
- (26) Lin, H., Storey, D. B., Szeri, J. A., Rayleigh-Taylor instability of violently collapsing bubbles, *Phys. Fluid*, Vol.14, No.8 (2002), pp.2925-2928.
- (27) Lohse, D., and Hilgenfeldt, S., Inert gas accumulation in sonoluminescing bubbles, *J. Chem. Phys.*, Vol.107, No.17 (1997), pp.6986-6997.
- (28) Prosperetti, A., Thermal effects and damping mechanisms in the forced radial oscillations of gas bubbles in liquids, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol.61, No.1 (1977), pp.17-27.