

安定なエマルジョン燃料調製のための乳化条件の検討

鈴木麻希^{*1}, 藤尾克彦^{*2}

〒 259-1292 平塚市北金目 4-1-1

^{*1} 東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻 材料・化学コース

^{*2} 東海大学 理学部化学科

E-mail: kfujio@tokai-u.jp

(2014 年 9 月 26 日受付; 2014 年 12 月 1 日受理)

Study on Emulsifying Conditions for Preparing Kinetically Stable Emulsified Fuel

by

Maki SUZUKI^{*1} and Katsuhiko FUJIO^{*2}

^{*1} *Material Science and Technology, Graduate School of Science and Technology, Tokai University*

^{*2} *Department of Chemistry, School of Science, Tokai University*

Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, Japan

E-mail: kfujio@tokai-u.jp

(Received on Sept. 26, 2014; accepted on Dec. 1, 2014)

Abstract

We investigated several emulsifying conditions, such as impurities in water and concentration and kind of emulsifiers, for preparing an emulsified fuel composed of Bunker A and water in order to find the optimum emulsifying condition for kinetically stable emulsified fuel. Gases dissolved in water lowered the kinetic stability of emulsified fuel, while cations of sodium, calcium and magnesium in water did not affect or slightly enhanced it. Among three emulsifiers studied, DKS NL-Dash404, NOIGEN TDS30 and NOIGEN TDS50, the most suitable emulsifier dissolved in water was DKS NL-Dash404 composed of some nonionic surfactants having hydrophobic group with different chain length. The emulsifying conditions for preparing the most kinetically stable emulsified fuel studied in this work were Bunker A: distilled water = 7 : 3 (vol : vol), 1.8 vol% DKS NL-Dash404 in water and 0.8 vol% SORGEN 40 in Bunker A.

1 緒言

エマルション燃料は、燃料油と水を混合し、界面活性剤などで乳化させることにより安定化した燃料であり、燃焼効率の向上や NO_x 発生抑制などの効果をもつ [1]。エマルション燃料の燃焼過程においては、燃料中に分散した水滴が沸点以上に加熱されて、マイクロ爆発と呼ばれる蒸気爆発を起こす。これにより、エマルション燃料の液滴を分裂させる二次微粒化が起こり、燃料と空気との混合が増大して、燃焼効率の向上やすす発生の低減が起こる [1-4]。マイクロ爆発については詳細に調べられており、エマルション燃料の体積や含水率などの影響について報告されている [5-7]。また、エマルション燃料の燃焼過程においては水蒸気が発生するので、燃焼温度が低下し、それにより NO_x の発生は抑制される [1, 3]。

エマルションは熱力学的に不安定な系であり、時間の経過とともに水と油に分離するため、通常エマルション燃料は燃焼直前に燃料油と水から調製されている [1-4]。しかしそのためには、燃焼機器の近くにエマルション燃料製造装置を設置しなければならず、設備投資が必要であるという欠点がある。

エマルションの安定性（分離に要する時間の長さ）や生成しやすさ、生成エマルションの型（水中油滴（O/W）型あるいは油中水滴（W/O）型）を支配する因子には、乳化剤の種類や濃度、水と油の比率、温度、乳化エネルギーの加え方（攪拌機の種類）、器壁の性質、各成分を加える順序などがある [8]。これらの条件を最適化してエマルション燃料の安定性を高めることができれば、設備投資しなくても、調製されたエマルション燃料を購入し既存の燃焼機器で使用する事が可能となる。

本研究では、A 重油と水からより安定なエマルション燃料を調製するための乳化条件を探るために、乳化剤の種類と濃度および水中の不純物について検討を行った。

2 実験

2.1 試薬

A 重油は、昭和シェル石油株式会社のクリーン A 重油を用いた。A 重油に添加する乳化剤（乳化剤 A）としては、第一工業製薬株式会社のソルゲン 40 を用いた。ソルゲン 40 はソルビタン脂肪酸エステルで、親水親油バランス（HLB）は 4.3 である。水に添加する乳化剤（乳化剤 B）として用いたのは、第一工業製薬株式会社の DKS NL-Dash404（ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、HLB 8.0）、ノイゲン TDS30（ポリオキシエチレントリデシルエーテル、HLB 8.0）、ノイゲン TDS50（ポリオキシエチレントリデシルエーテル、HLB 10.0）であった。また、蒸留水は、使用する前日に東洋化学産業株式会社の AQUARIUS GS-18K で製造し装置内に保存しておいたものを用いた。水道水には実験室の水道水を用いた。

2.2 装置

エマルション燃料調製のために用いた攪拌機は、PLIMIX 社の T.K. ロボミックスであった。付属攪拌部分は、T.K. ホモミクサー MARK II 2.5 型を用いた。

酸化還元電位（ORP）及び pH の測定には、東亜ディーケーケー株式会社のポータブル電気伝導度・pH 計 WM-32EP に酸化還元電極 PST-2729C または pH 電極 GST-2729C を接続して用いた。

2.3 エマルション燃料の調製操作

様々な乳化条件でエマルション燃料の安定性を比較するために、基準の乳化剤 A：乳化剤 B 濃度比を 0.5vol%：0.8vol% として実験を行った。ただし、乳化剤 A、B の濃度はそれぞれ A 重油、水（または

安定なエマルジョン燃料調製のための乳化条件の検討

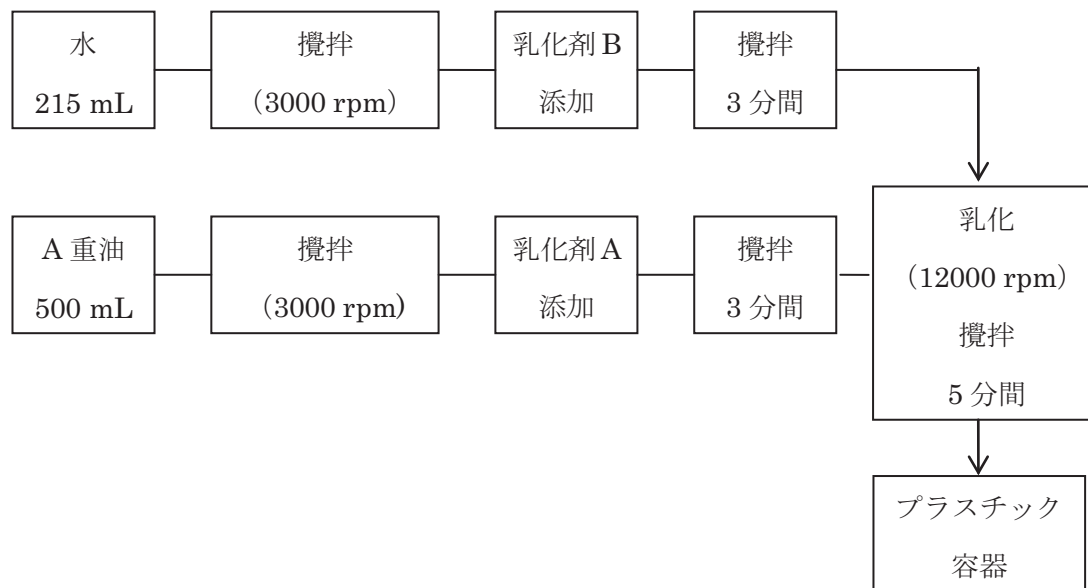


図 1: エマルジョン燃料の調製操作。

塩水溶液) 中の体積パーセント濃度で表す。

エマルジョン燃料の調製操作を図 1 に示す。まず、300 mL ビーカーに、水を 215 mL 採った。これを T.K. ロボミックスを用いて 3000 rpm で攪拌しながら、乳化剤 B を 0.8vol% になるように添加し、その後 3 分間攪拌を続けた。次に、1000 mL ビーカーに A 重油を 500 mL 採った。これを T.K. ロボミックスを用いて 3000 rpm で攪拌しながら、乳化剤 A を 0.5vol% になるように添加し、3 分間攪拌を続けた。その後、回転速度を 3000 rpm から 12000 rpm まで上げ、あらかじめ乳化剤 B を添加しておいた水を加え、5 分間かけて乳化させた。調製したエマルジョン燃料はポリプロピレン製の容器に入れて保存した。

3 結果および考察

3.1 エマルジョン燃料の経時変化

調製直後のエマルジョン燃料は均一なエマルジョン相 1 相から成るが、時間が経つにつれ相分離し、重油相、重油の多いエマルジョン相、水の多いエマルジョン相、水相が現れた。一例として、A 重油 : 蒸留水 (体積比) = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルジョン燃料の各相の体積百分率の時間変化を図 2 に示す。この例では、調製後 1 日でエマルジョン相は 90% に減少し、エマルジョン相の下に 10% の水の多いエマルジョン相が出現した。3 日目には、エマルジョン相は 8% まで減少し、重油の多いエマルジョン相が約 76% まで増加した。3 日目以降、重油の多いエマルジョン相は減少し、それに伴い重油相と水の多いエマルジョン相が増加した。エマルジョン相は 9 日目には完全に消滅し、39 日目には重油の多いエマルジョン相も消え、重油相と水の多いエマルジョン相の 2 相になった。なお、この例では 39 日経っても水相は出現しなかった。

各相の体積百分率の経時変化には乳化条件によって様々なパターンが観測されたが、全てを示すと煩雑になる上、エマルジョン燃料の観点からはエマルジョン相が重要であるので、以下の議論ではエマルジョン相のみに注目する。

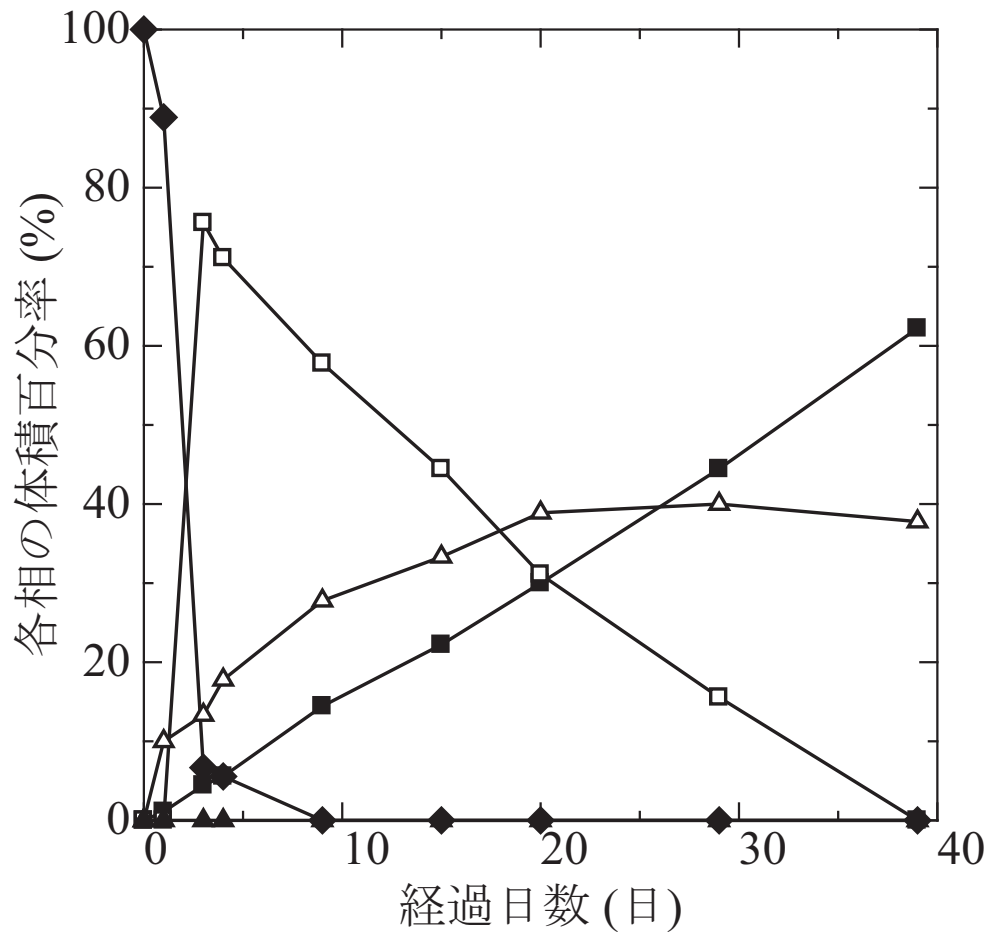


図 2: エマルション燃料の経時変化の例。A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルション燃料のエマルション相 (◆)、重油相 (■)、重油の多いエマルション相 (□)、水の多いエマルション相 (△)、水相 (▲) の体積百分率の時間変化。

3.2 水中の不純物の検討

実際にエマルション燃料として使用することを考えると、水は蒸留水ではなく安価な水道水の方が望ましい。図 3 に、水道水を用いたエマルション燃料のエマルション相の体積百分率の時間変化を、蒸留水を用いたエマルション燃料と比較して示した。水道水を用いた場合、乳化直後からエマルション相 (59%)、水の多いエマルション相 (32%)、水相 (6%)、重油の多いエマルション相 (3%) に分離しており、3 日後にはエマルション相は消失した。このようにエマルション燃料の安定性が低下した原因が水道水中の何であるかを確かめるために、溶存陽イオン、溶存気体、ORP の影響について調べた。なお、水以外の乳化条件は A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 に揃えた。

まず、溶存陽イオン Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のエマルション燃料の安定性に対する影響について検討する。 NaCl 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を各々 50、100、200、400 ppm 蒸留水に溶かした水溶液を

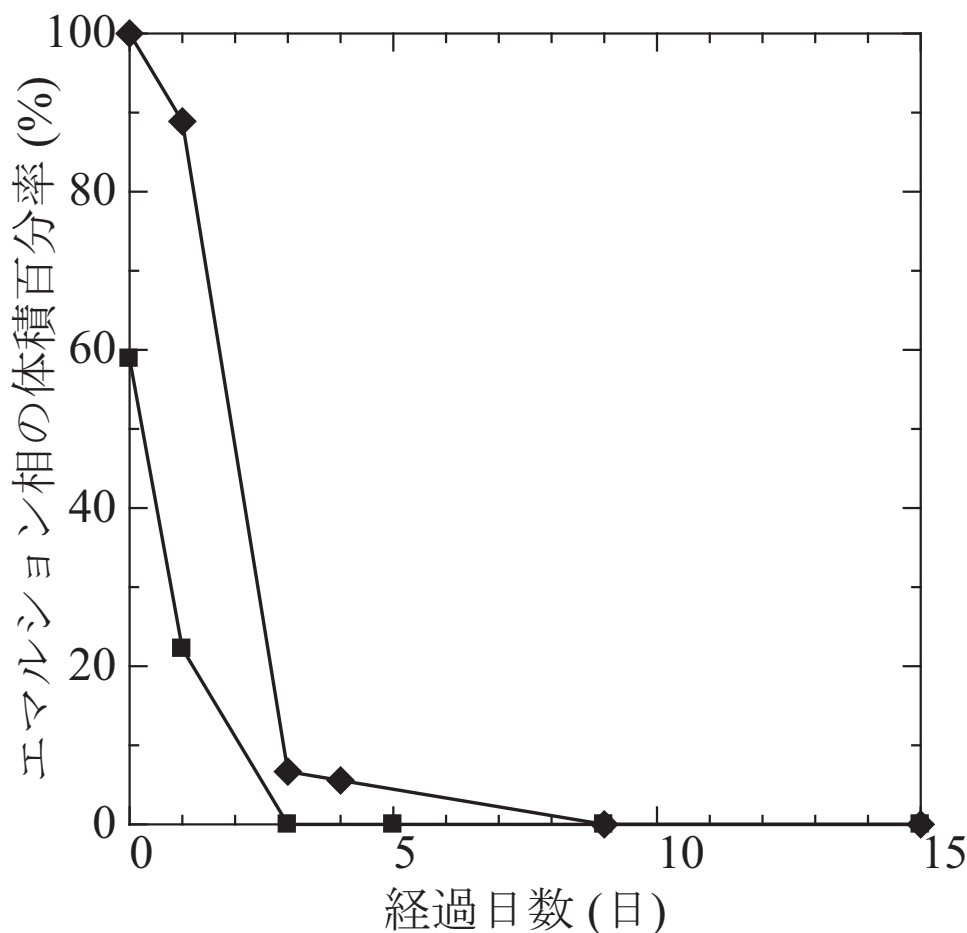


図 3: 蒸留水 (◆) と水道水 (■) を用いたエマルジョン燃料のエマルジョン相の体積百分率の経時変化の比較。A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルジョン燃料。

使用したエマルジョン燃料の時間変化を図 4～6 に示す。エマルジョン燃料の安定性は 100 ppm Ca^{2+} のときは蒸留水の場合とほぼ同じであり、50 ppm Na^{+} と 50～200 ppm Mg^{2+} のときは調製後 2～5 日では蒸留水の場合よりも高いが、5 日以降はわずかに低くなった。それ以外の水溶液を使用した場合は蒸留水を使用した場合よりも安定性が向上した。水道水を用いた場合と比べると、いずれの水溶液を用いた場合も安定性の向上が見られた。これらのことから、水道水中の溶存陽イオン Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は、水道水を用いたエマルジョン燃料の安定性が低い原因ではなく、逆に安定性を向上させる効果をもつと考えられる。

次に、溶存気体の影響を調べるため、水道水を 50℃まで加熱し溶存気体を減らしたのち室温まで冷ました水（加熱脱気水）と水道水を煮沸脱気したのち室温まで冷ました水（煮沸脱気水）を使ってエマルジョン燃料を調製した。図 7 に示したように、いずれのエマルジョン燃料も水道水の場合よりは安定性が向上し、1 日後にはエマルジョン相は約半分減少したものの、その後は減少速度が低下した。特に、煮沸脱気水を使用したものは、3 日以降の結果を見る限り、蒸留水を使用したものよりも安定性が高

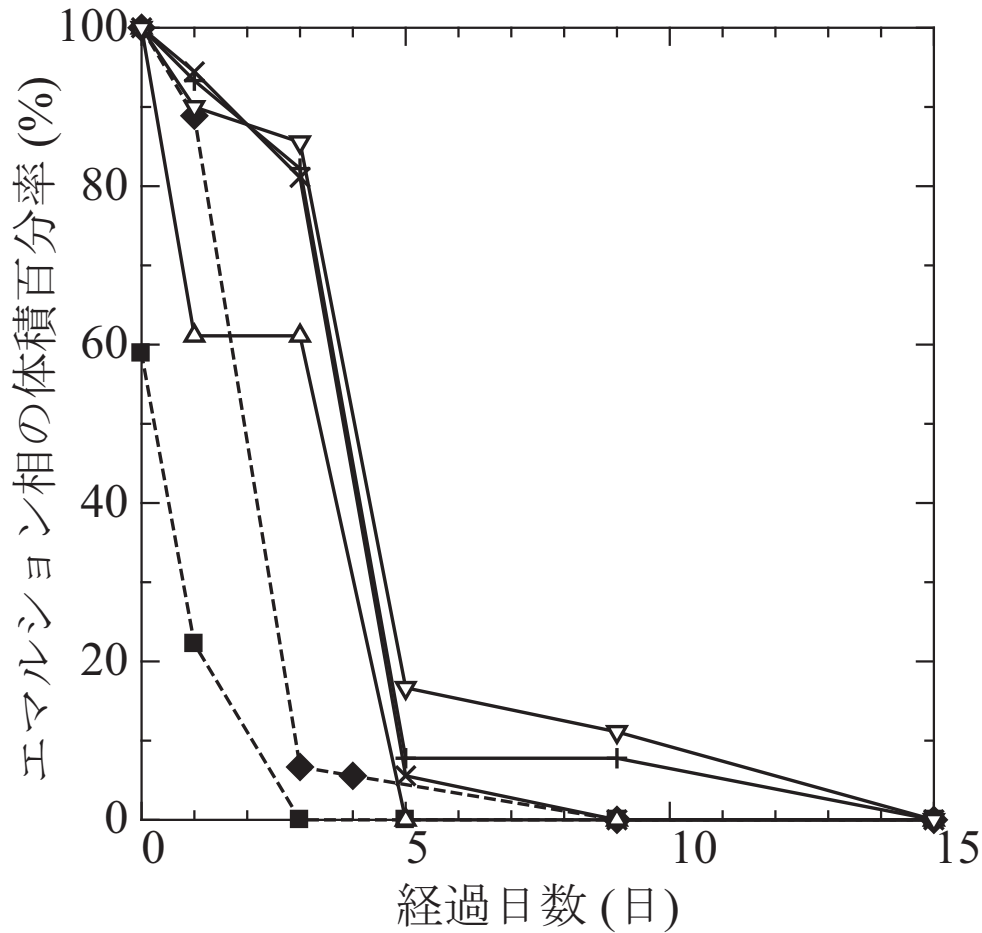


図 4: NaCl を含む水を使用したエマルジョン燃料のエマルジョン相の体積百分率の経時変化。A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルジョン燃料。使用した水は蒸留水 (◆)、水道水 (■)、NaCl 水溶液 : 50 ppm (△)、100 ppm (▽)、200 ppm (+)、400 ppm (×)。

かった。脱気水の場合は脱気後室温まで冷まして直ちに使用したのに対し、蒸留水の場合は蒸留後 1 日以上経ってから使用したため、二酸化炭素等が溶け込んでいたことが原因ではないかと考えられる。図 7 には水道水を 49 時間汲み置きした水を使用した場合の結果も示したが、水道水を直ぐに使用した場合に比べてエマルジョン燃料の安定性は低下し、調製 1 日後にはエマルジョン相は消失した。これも、水を長時間空気に曝すことで、空気中の二酸化炭素等が水に溶け込んだことが原因と考えられる。

水道水、加熱脱気水、煮沸脱気水の ORP を測定したところ、それぞれ 639 mV、485 mV、272 mV であり、使用する水の ORP 値が低いほどエマルジョン燃料の安定性は向上している。水の平衡 ORP は pH に依存しており [9]、同時に pH 測定も行った水道水 (pH 7.39) と煮沸脱気水 (pH 8.85) の平衡 ORP はそれぞれ 493 mV と 424 mV であった。ORP の測定値が平衡 ORP より高いほど水中の残留塩素濃度は高いことが知られており [10]、水道水中の残留塩素もエマルジョン燃料の安定性を低下させる要因であると考えられる。汲み置きした水 (pH 8.01) の ORP は 502 mV であり、平衡 ORP (464

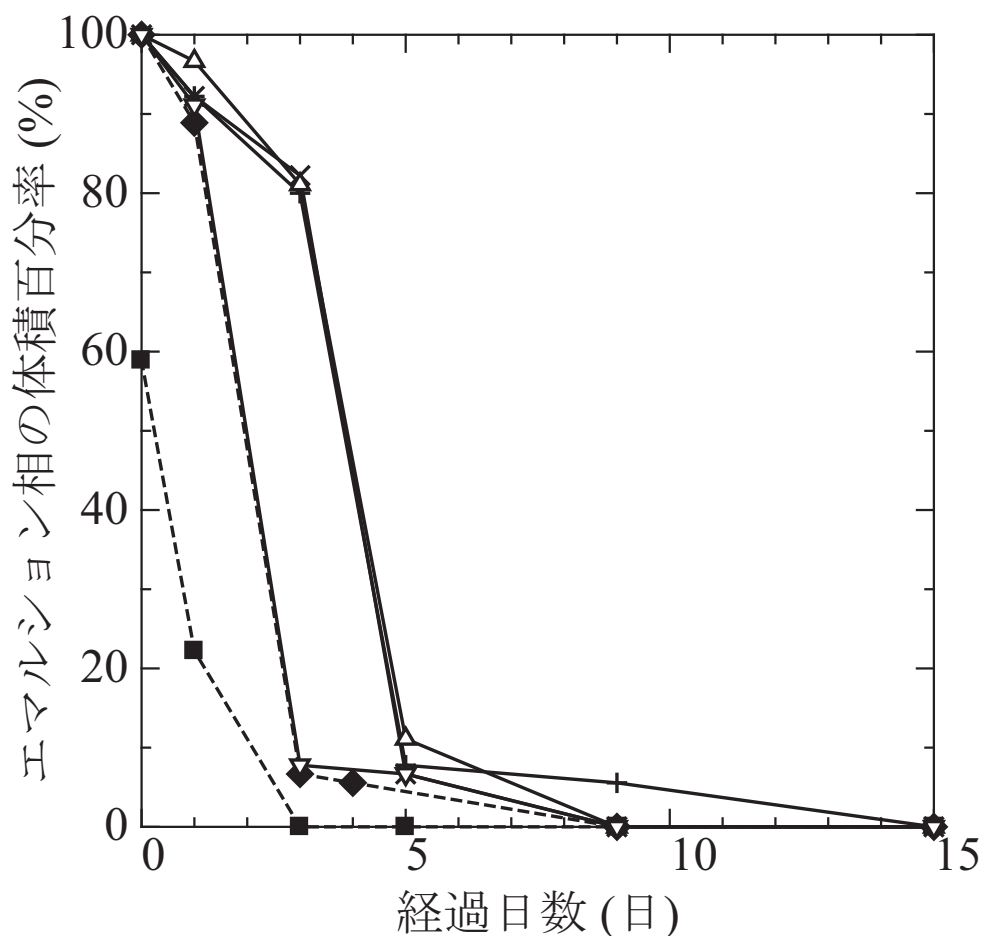


図 5: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含む水を使用したエマルジョン燃料のエマルジョン相の体積百分率の経時変化。A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルジョン燃料。使用した水は蒸留水 (◆)、水道水 (■)、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 : 50 ppm (△)、100 ppm (▽)、200 ppm (+)、400 ppm (×)。

mV) より高いが、ORP の測定値と平衡値との差は水道水よりも小さいので、残留塩素は減っていると考えられる。それにも拘らずエマルジョン燃料の安定性が低下したのは、汲み置きにより空気中の二酸化炭素等が溶け込んだためであろう。

3.3 A 重油と水の比率および乳化剤濃度の検討

乳化剤 A としてソルゲン 40 を、乳化剤 B として DKS NL-Dash404 を用い、A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 と 6 : 4 で、乳化剤の濃度を様々に変えてエマルジョン燃料を調製した。図 8 と図 9 にそれぞれ調製 30 日後のエマルジョン燃料の様子をまとめた。これより、水相が多く分離するものは左上 (図中の△)、重油相が多く分離するものは右下 (図中の□)、比較的安定なエマルジョン相を保つものは対角線上 (図中の●) に位置することが分かった。

これらのエマルジョン燃料の経時変化の比較から、各 A 重油 : 蒸留水 比率における、最もエマルシヨ

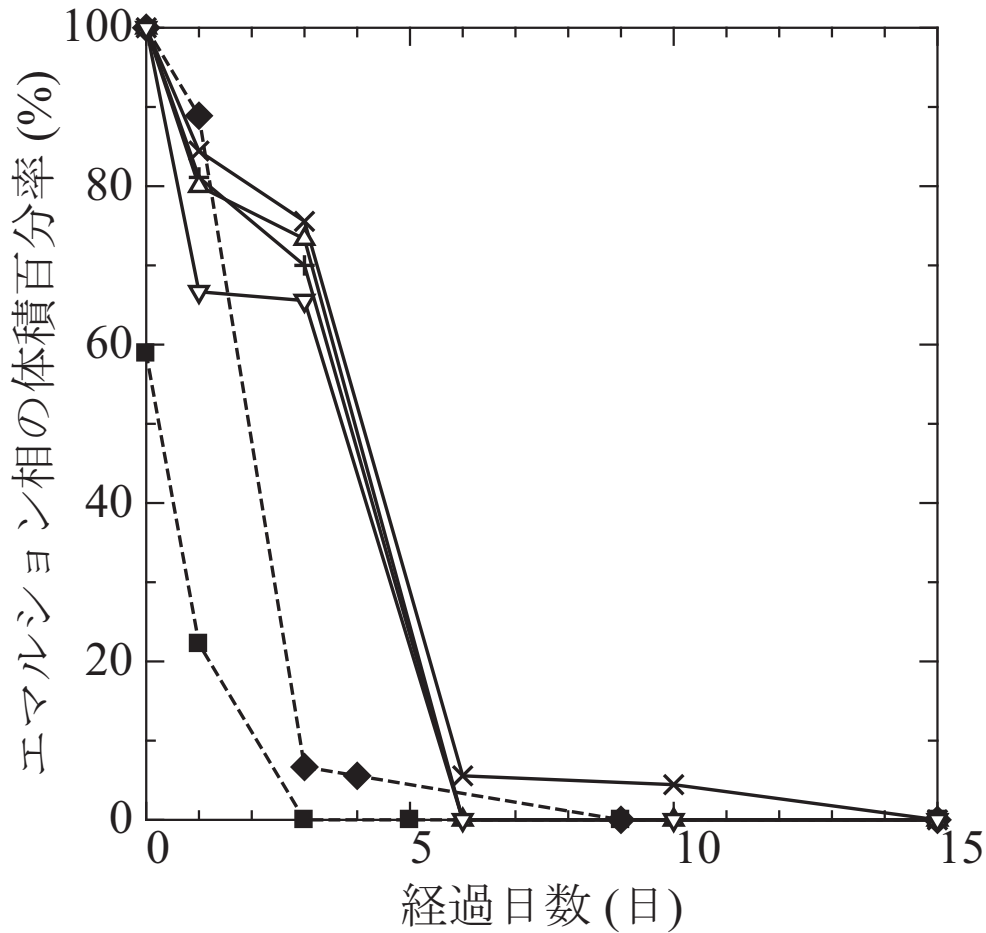


図 6: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む水を使用したエマルション燃料のエマルション相の体積百分率の経時変化。
 A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルション燃料。使用した水は蒸留水 (◆)、水道水 (■)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 : 50 ppm (△)、100 ppm (▽)、200 ppm (+)、400 ppm (×)。

ン相を安定に保つ乳化剤濃度を得た。それは、A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 の場合、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.8vol% : 1.8vol% であり、A 重油 : 蒸留水 = 6 : 4 の場合、乳化剤 A : 乳化剤 B = 1.0vol% : 1.6vol% であった。両者の比較を図 10 に示す。エマルション相が保たれる時間は同じくらい (約 50 日) で、エマルション相の体積は A 重油 : 蒸留水 = 6 : 4 で調製したエマルション燃料のほうが大きいことが分かった。しかし、ボイラーで燃やすと、A 重油 : 蒸留水 = 6 : 4 で調製したエマルション燃料は、水滴が大きく、燃えきらないということが分かったので、A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 で調製したエマルション燃料のほうが妥当であると判断した。

3.4 乳化剤の種類の検討

A 重油に添加する乳化剤 A は他に候補が見つからずソルゲン 40 に固定したので、蒸留水に添加する乳化剤 B について検討する。上で使用した乳化剤 B は、HLB 8.0 の DKS NL-Dash404 であった。こ

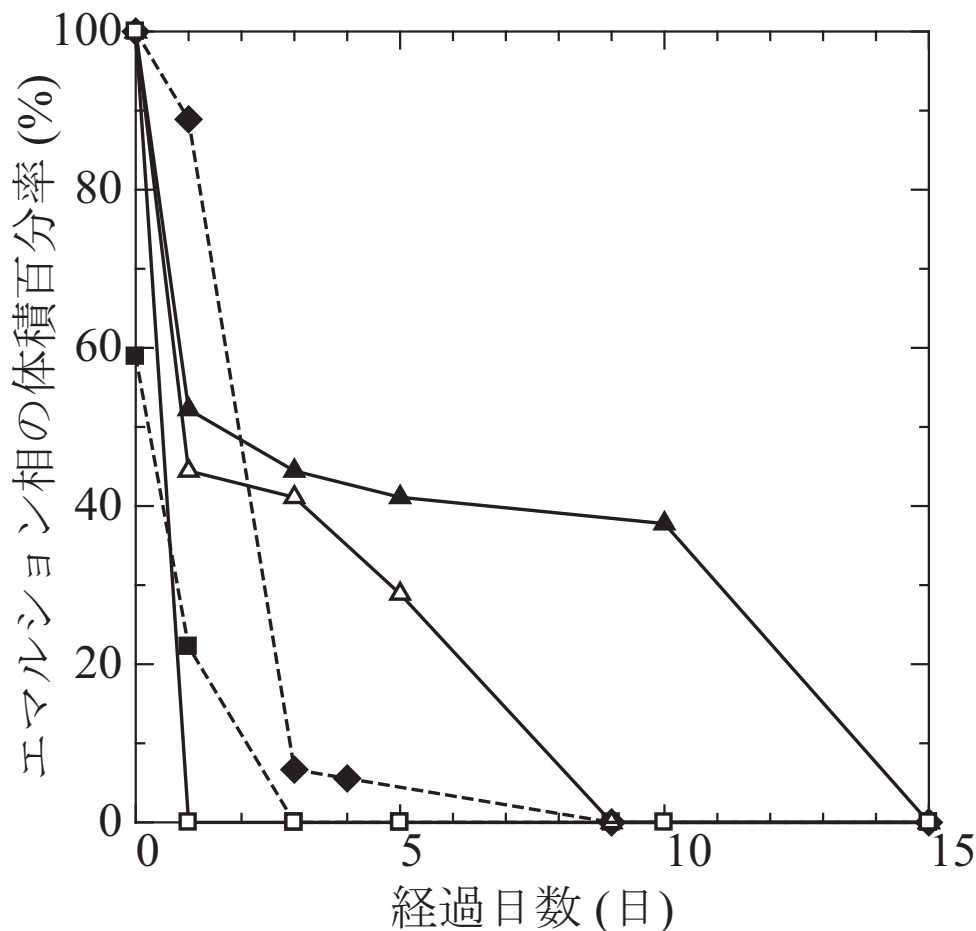


図 7: 水の種類によるエマルション燃料のエマルション相の体積百分率の経時変化の比較。A 重油 : 水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% ソルゲン 40 : 0.8vol% DKS NL-Dash404 で調製したエマルション燃料。使用した水は蒸留水 (◆)、水道水 (■)、加熱脱気水 (△)、煮沸脱気水 (▲)、汲み置き水 (□)。

ここでは、その代わりに HLB 値の近いノイゲン TDS30 (HLB 8.0) とノイゲン TDS50 (HLB 10.0) を使用した。

A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 で乳化剤濃度を変えて調製したエマルション燃料の経時変化を観察し、横軸に乳化剤 A 濃度、縦軸に乳化剤 B 濃度をとった状態図を描いたところ、どちらの乳化剤の場合も図 8 とほぼ同様に左上に水相が多く分離するもの、右下に重油相が多く分離するもの、対角線上に比較的安定なエマルション相を保つものが位置した。

調製したエマルション燃料の中で最も長くエマルション相が残っていたものは、ノイゲン TDS30 の場合は乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.5vol% : 1.2vol% のものであり、ノイゲン TDS50 を用いた場合は乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.7vol% : 0.7vol% のものであった。これらのエマルション燃料のエマルション相の体積百分率の経時変化を図 11 に示す。HLB 値の低いノイゲン TDS30 を用いた方 (20 日間) が、HLB 値の高いノイゲン TDS50 を用いたもの (15 日間) より、僅かではあるが、より長い間エマルシヨ

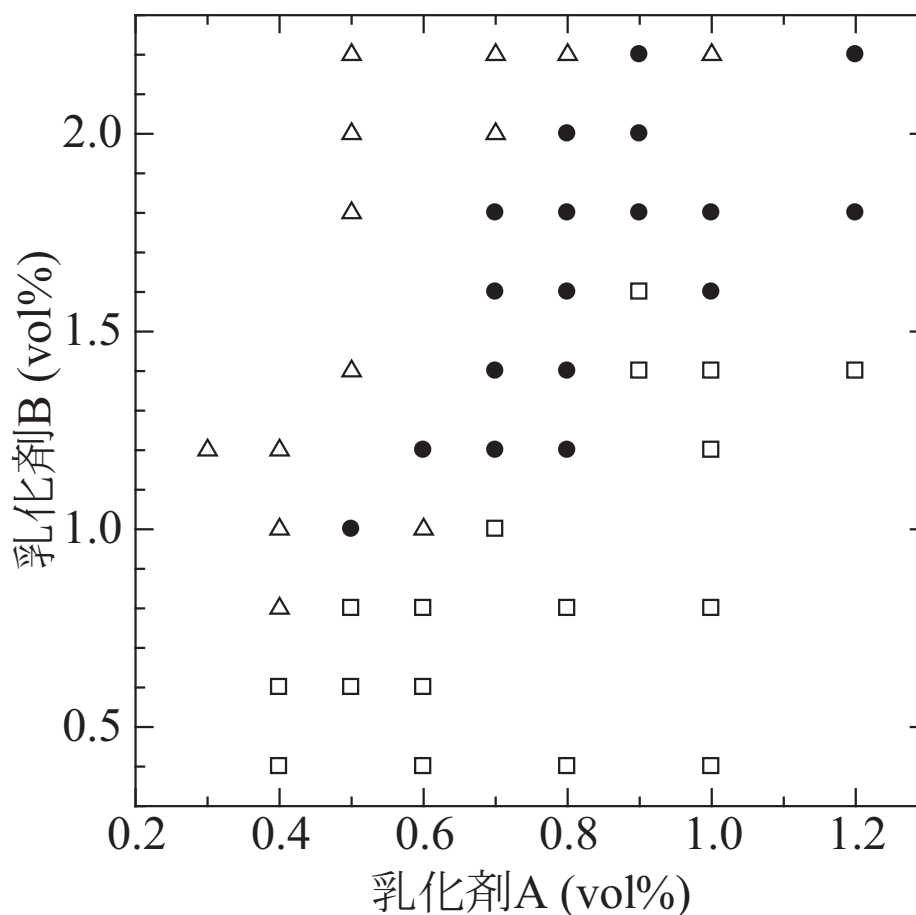


図 8: A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 で乳化剤 A (ソルゲン 40) と乳化剤 B (DKS NL-Dash404) の濃度を変えて調製したエマルション燃料の調製後 30 日の状態。比較的安定なエマルション相が保たれた状態 (●)、水相が多く分離した状態 (△)、重油相が多く分離した状態 (□)。横軸は A 重油中の乳化剤 A の体積パーセント濃度、縦軸は水中の乳化剤 B の体積パーセント濃度を表している。

ン相を保持することが分かった。安定なエマルション燃料調製のための乳化剤 B としては、HLB 値の低い乳化剤あるいは HLB 値が 8 に近い乳化剤が適していると考えられる。

図 11 には、比較のため DKS NL-Dash404 を用いた場合 (A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.8vol% : 1.8vol%) の結果も示した。DKS NL-Dash404 を用いたエマルション燃料は、ノイゲン TDS30 とノイゲン TDS50 を用いた場合よりエマルション相が 1 か月以上長く保持されており、乳化剤 B には DKS NL-Dash404 が適していることが分かった。

乳化剤 B として用いた 3 種類の乳化剤はいずれも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型の界面活性剤である。ノイゲン TDS30 とノイゲン TDS50 の疎水基は同じトリデシル基であり、親水基は長さの異なるポリオキシエチレン基の混合物である (平均重合度はノイゲン TDS50 の方が大きい) のに対して、DKS NL-Dash404 は疎水基も親水基も様々な長さのものの混合物である。エマルション燃料の調製には鎖長の異なる疎水基が混じった乳化剤が適していると考えられる。

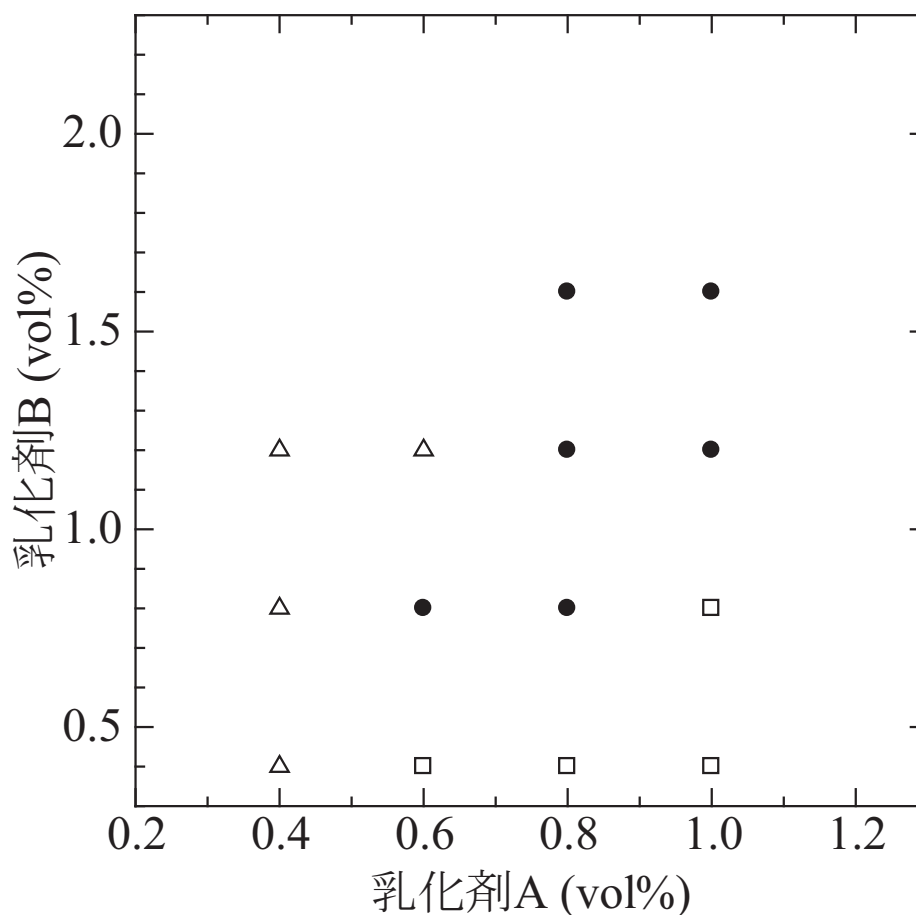


図 9: A 重油 : 蒸留水 = 6 : 4 で乳化剤 A (ソルゲン 40) と乳化剤 B (DKS NL-Dash404) の濃度を変えて調製したエマルジョン燃料の調製後 30 日の状態。比較的に安定なエマルジョン相が保たれた状態 (●)、水相が多く分離した状態 (△)、重油相が多く分離した状態 (□)。横軸は A 重油中の乳化剤 A の体積パーセント濃度、縦軸は水中の乳化剤 B の体積パーセント濃度を表している。

4 まとめ

燃料油と水を混合したエマルジョン燃料は熱力学的に不安定であり、時間の経過とともに水と油に分離する。より長時間分離しない速度論的に安定なエマルジョン燃料を調製できる乳化条件を探るため、A 重油と水から成るエマルジョン燃料の安定性に対する水中の不純物、燃料油と水の比率、乳化剤の濃度と種類の影響について調べた。

水道水を用いたエマルジョン燃料は蒸留水を用いたものより速く分離することが分かったため、まず水道水中の不純物である溶存陽イオンと溶存気体のエマルジョン燃料の安定性に対する影響について調べた。調べた Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} はいずれも、エマルジョン燃料の安定性をほとんど低下させることなく、むしろわずかに向上させることが分かった。水道水を加熱あるいは煮沸して脱気した水を使用すると、作り置きしてあった蒸留水を使用した場合より安定性が向上したこと、および残留塩素濃度の指

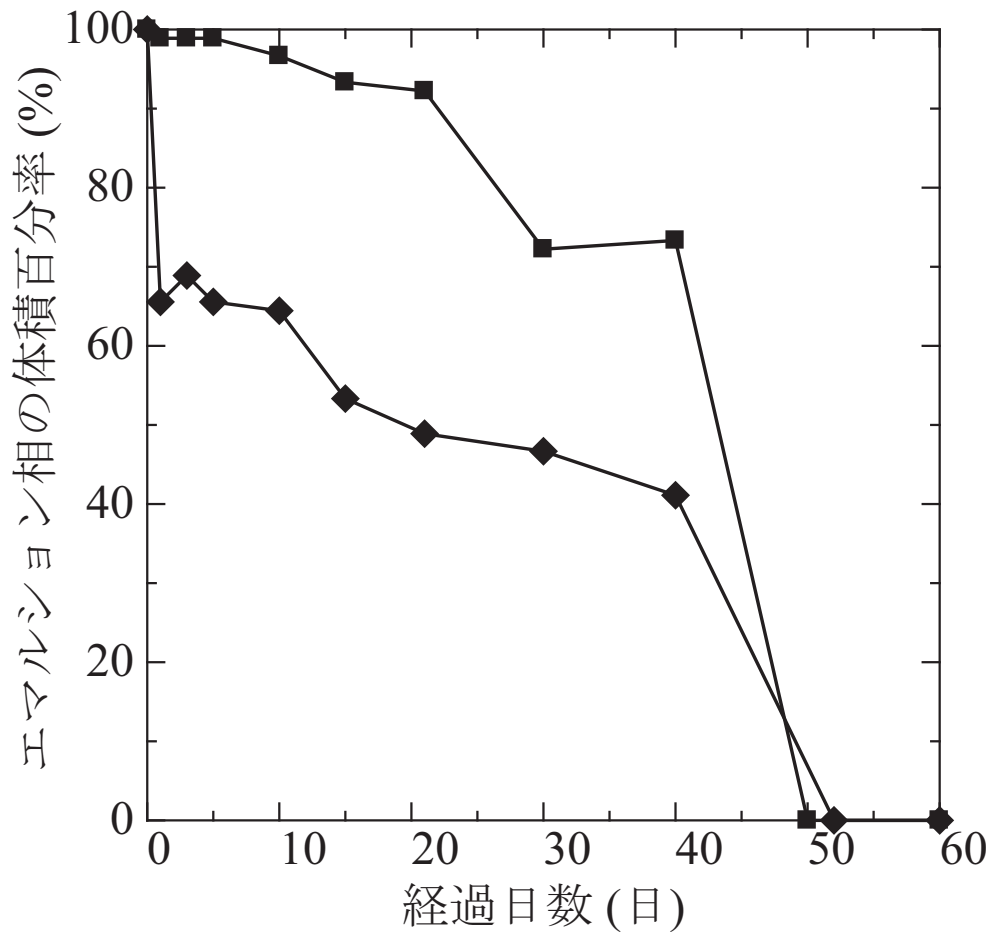


図 10: 各 A 重油 : 蒸留水 比率において最も安定なエマルション燃料のエマルション相の体積百分率の経時変化の比較。A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.8vol% ソルゲン 40 : 1.8vol% DKS NL-Dash404 (◆) と A 重油 : 蒸留水 = 6 : 4、乳化剤 A : 乳化剤 B = 1.0vol% ソルゲン 40 : 1.6vol% DKS NL-Dash404 (■) で調製したエマルション燃料。

標である ORP 値が低い水を使用するほど安定性が向上したことから、水中の溶存気体がエマルション燃料の安定性を低下させることが分かった。

A 重油と水の体積比を 6 : 4 で調製したものの方が 7 : 3 で調製したものより安定性は向上したが、ボイラーで燃焼させたときに水滴が大きく燃えきらないことから、7 : 3 で調製したエマルション燃料のほうが妥当であることが分かった。

A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 で乳化剤 A をソルゲン 40 に固定し、乳化剤 B として DKS NL-Dash404、ノイゲン TDS30、ノイゲン TDS50 を使用して、エマルション燃料の安定性が最も高い乳化剤の濃度と種類を調べたところ、乳化剤 A : 乳化剤 B = 0.8vol% ソルゲン 40 : 1.8vol% DKS NL-Dash404 であることが分かった。乳化剤 B には、DKS NL-Dash404 のような鎖長の異なる疎水基を持つ界面活性剤の混合物が適していると考えられる。

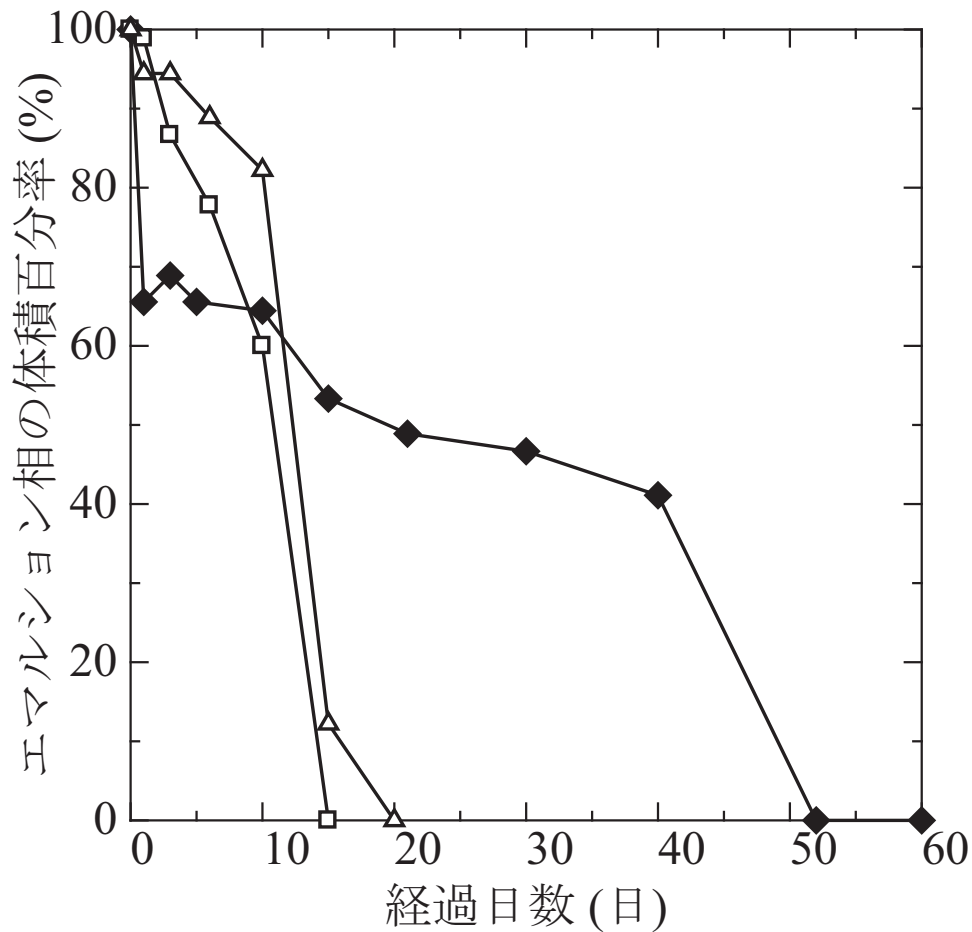


図 11: 異なる乳化剤 B を用いて調製したエマルジョン燃料のエマルジョン相の体積百分率の経時変化の比較。A 重油 : 蒸留水 = 7 : 3 で、乳化剤 A : 乳化剤 B を 0.8vol% ソルゲン 40 : 1.8vol% DKS NL-Dash404 (◆)、0.5vol% ソルゲン 40 : 1.2vol% ノイゲン TDS30 (△)、0.7vol% ソルゲン 40 : 0.7vol% ノイゲン TDS50 (□) にして調製したエマルジョン燃料。

謝辞

本研究は、ヨコハマレッカー株式会社の支援を受け遂行されたものである。また、三浦恭之 元東海大学理学部教授（現名誉教授）には、幾つも重要な助言を頂いた。関係各位に深謝する。

参考文献

- [1] 堀謙三, “新しい分散・乳化の科学と応用技術の新展開”, 古沢邦夫監修, p. 802-807, テクノシステム (2006)
- [2] 岩間彬, 斎藤猛男, 青柳鐘一郎, 石田博樹, 木村元雄, 羽室康正, 燃料協会誌, **57**, 197 (1978)
- [3] C. K. Law, *Combustion Science and Technology*, **17**, 29 (1979)
- [4] R. Natarajan, *Fuel*, **58**, 815 (1979)
- [5] Y. Kitamura, Q. Huang, Y. Oka and T. Takahashi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 711 (1990)

- [6] 山崎博司, 津江光洋, 角田敏一, 日本機械学会論文集 (B 編), **59**, 1362 (1993)
- [7] 山崎博司, 角田敏一, 津江光洋, 瀬川大資, 日本機械学会論文集 (B 編), **64**, 562 (1998)
- [8] 北原文雄, 古澤邦夫, “分散・乳化系の化学”, p. 60–64, 工学図書 (1979)
- [9] 大河内正一, 水野博, 草深耕太, 石原義正, 甘露寺泰雄, 温泉科学, **48**, 29 (1998)
- [10] 大河内正一, 大波英幸, 甲村和之, 森本卓也, 池田茂男, 温泉科学, **54**, 155 (2005)