

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656461

研究課題名(和文)中性子CTによる超臨界水反応場の3次元in-situ観察

研究課題名(英文)In-situ neutron tomography on mixing behavior in a reactor for supercritical hydrothermal synthesis

研究代表者

塚田 隆夫(TSUKADA, TAKAO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ粒子の超臨界水熱合成において実際に使用されているSUS製流通式反応器を対象として、中性子ラジオグラフィによるその場観察(2次元計測)により、反応器混合部における温度分布に及ぼす反応器幾何学形状及び原料(室温水を使用)と超臨界水の流量の影響を明らかにした。また、同条件における熱流動数値シミュレーションを実施し、実験結果との比較からその妥当性を検証するとともに、各条件における反応器内速度場、温度場の詳細を検討した。さらに、中性子CTによる3次元計測を実施し、反応器内水密度分布に及ぼす反応器幾何学形状の影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the mixing behavior of supercritical water and room temperature water in three types of tubular flow reactors with different geometries for supercritical hydrothermal synthesis was visualized by using neutron radiography, and the effect of mass flow rates of supercritical and room temperature water on the temperature distributions in the reactor was clarified, comparing with the results of numerical simulations. In addition, neutron computed tomography (CT) was carried out to acquire the detailed knowledge of three-dimensional distributions of water density in the reactor.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：中性子ラジオグラフィ 超臨界水熱合成 その場観察 数値シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

研究分担者(高見)を始め、近年、水熱合成の反応場を超臨界領域まで広げることにより、すなわち超臨界水熱合成法により、導電性、半導体、誘電性、磁性などの多くの機能を有する様々な金属酸化物ナノ粒子の合成が行なわれている(例えば、T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara and T. Adschiri, *J. Mater. Sci.*, **41**, 1445-1448 (2006))。超臨界水中では反応速度定数が著しく大きく、かつ生成物の飽和溶解度が著しく減少するため、反応器中に高過飽和度領域を形成することができ、結果として単分散ナノ粒子の合成が可能となる。このようなナノ粒子の超臨界水熱合成プロセスの設計・最適化を行うためには、超臨界水反応場でのナノ粒子の核発生・成長過程の理解とともに、合成に使用する流通式反応器内部での金属塩水溶液(原料)と超臨界水の流動・混合状態、そして反応器内温度分布を正確に把握することが必要不可欠である。しかし、当該プロセスは金属製の反応器を使用し、高温・高圧条件下(水の臨界温度: 374、臨界圧力: 22 MPa)で操作されることから、反応器内の現象を通常の可視化手法を利用して実験的に把握することは極めて難しい。

最近、反応器内部の流動状態の把握手段として、コールドモデルによる実験(Blood *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2853 (2004))、可視化用特殊高圧セルを用いた実験(Aizawa *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 222(2007))、さらには数値シミュレーション(Masuda *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan.*, **42**, 64 (2009))が検討されている。しかし、対象とする環境が、高温・高圧下で、かつ極めて揺らぎの大きな臨界点を挟む亜臨界から超臨界域にわたることを考慮すると、以上のモデル系が実際の反応器内部の流動・混合挙動をどれほど再現しているかは不明である。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ粒子の超臨界水熱合成において実際に使用されている SUS 製流通式反応器を対象とし、原料(金属塩の存在は流動に影響しないので、常温水)と超臨界水の反応器内混合部における流動・混合状態を、中性子ラジオグラフィ、さらにはこれと CT (コンピュータトモグラフィ)を併用する中性子 CT 技術を利用して in-situ 観察し、反応器内の流動及び混合状態に及ぼす諸因子(両流体の流量、反応器幾何学形状等)の影響を実験的に検討する。また、汎用熱流体解析ソフトウェアによる数値シミュレーションを試み、実験結果と比較することで、数値シミュレーションの妥当性を検討するとともに、実験では得られない反応器内の熱流動場の詳細を明らかにする。

3. 研究の方法

図 1(a)に実験装置の概略を示す。中性子ラ

ジオグラフィによる可視化実験は京都大学原子炉実験所で行った。外径 1/8 インチの SUS316 管及び Swagelok T 形継手で構成される図 1(b)に示す 3 種類の流通式反応器の混合部を中性子線の照射位置に設置し、その後方に中性子線を蛍光に変換するシンチレータとこの蛍光像を撮影する CCD カメラを配置した。圧力 25 MPa、超臨界水の温度(T_{SC})が 385 ~ 393 の条件で、超臨界水及び常温水の流量をそれぞれ $Q_{SC} = 8$ or 12 g/min, $Q_{RT} = 1 \sim 6$ g/min とし、混合部の中性子透過像を撮影した。

得られた中性子透過像から以下の画像処理の順に従い反応器内の温度分布を算出した。まず、得られた像は、ガンマ線の直接入射による輝点及び CCD カメラのバックグラウンドを含むため、これらを除去した。次に、中性子未照射状態での輝度分布を考慮し、中性子透過像から中性子線の減衰率分布を求めた。さらに、空の反応容器の減衰率分布を用いて、反応器固有の影響を取り除き、各実験条件における反応器内の水のみ減衰率分布を算出した。以上の手順により得られた水のみ減衰率分布及び同様の手順で得られた常温水での減衰率分布から、常温水に対する水の減衰率比の分布を算出し、予め測定した常温水に対する水の減衰率比と温度との関係を適用し、反応器内の温度分布を求めた。

中性子 CT においては、図 1(a)の反応器をターンテーブル上に設置し、回転させながら 0.9°毎に中性子透過像を 200 枚取得し、これらの像を再構成することで、反応器内の三次元画像を得た。

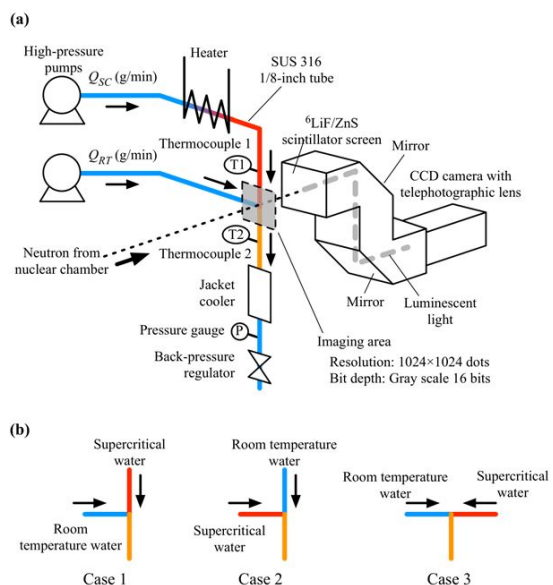


図 1 実験装置概略図

熱流体解析ソフトウェア FLUENT を利用し、図 1 の超臨界水熱合成反応器内の混合部における 3 次元非定常熱流動シミュレーションを実験と同じ条件で行った。解析に当り、

NIST データベース(NIST Chemistry WebBook <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>)の 25 MPa における水の密度, 粘度, 比熱, 熱伝導率の温度依存性のデータを用いた。また, 反応器外壁面の温度に関する境界条件は断熱条件とし, 熱交換器内の水の温度は 70 °C, 熱伝達係数は 400 W/m²·K とした。

4. 研究成果

図 2 (a) 及び (b) に Case 1 での反応器混合部における温度分布の中性子ラジオグラフィによる可視化結果及び数値シミュレーション結果をそれぞれ示す。ここで, $Q_{SC} = 8$ g/min であり, $Q_{RT} = 2$ 及び 4 g/min である。いずれの Q_{RT} も, 常温水を供給する横管の上方に高温の密度の小さい水が流入し, 密度安定成層を形成するのが確認された。また, 常温水が横管から流入し縦管の右側壁付近を流下するため, 縦管の半径方向温度分布は右側壁に近づくに従い急激に減少し, この程度は常温水の流量の減少に伴い顕著になった。(a) と (b) を比較すると, 数値シミュレーション結果は, 実験結果をほぼ説明できることがわかる。

図 3 (a) に Case 2 での反応器混合部における温度分布の中性子ラジオグラフィによる可視化結果を, (b) 及び (c) に温度分布 (非定常: 60 s の平均値) 及び流線の数値シミュレーション結果を示す。ここで, $Q_{SC} = 8$ g/min, $Q_{RT} = 2$ g/min である。縦管と横管との接合部上方の温度分布は比較的一様であり, その値は常温より高い。これは, (b), (c) の数値シミュレーション結果より非定常な浮力対流によることがわかる。

図 4 に Case 3 での反応器混合部における温度分布の中性子ラジオグラフィによる可視化結果及び数値シミュレーション結果を示す。超臨界水の流量は $Q_{SC} = 8$ g/min, 常温水の流量は $Q_{RT} = 2$ g/min である。Case 1 と同様, 常温水を供給する横管の上方に密度の小

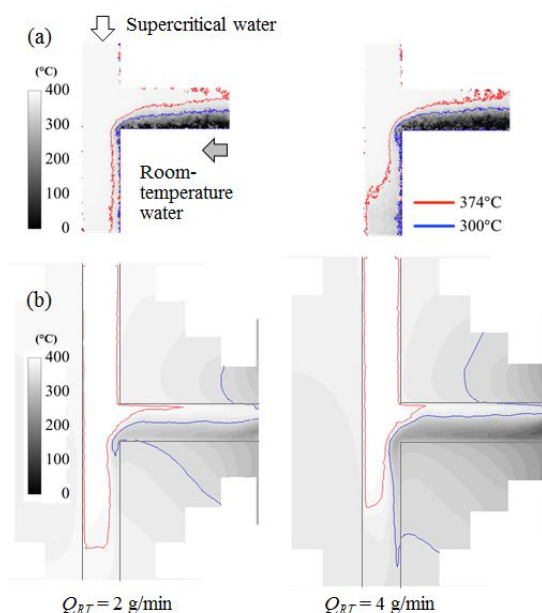


図 2 Case 1 における混合部の温度分布

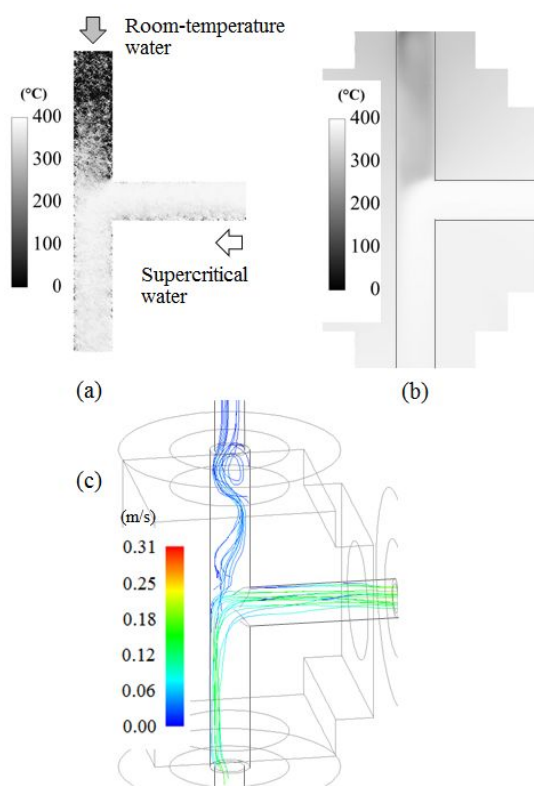


図 3 Case 2 における混合部の温度分布及び流線分布

さい超臨界水が流入し, 密度安定成層を形成するのが確認できる。この場合も数値シミュレーション結果は, 実験結果をほぼ説明できることがわかる。

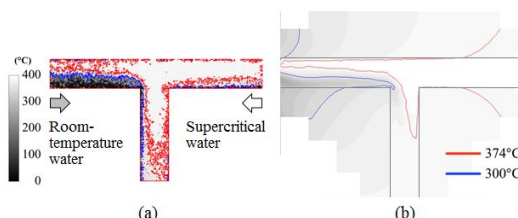


図 4 Case 3 における混合部の温度分布

図 5 に Case 1 の反応器混合部における中性子 CT 像を示す。超臨界水の流量は $Q_{SC} = 12$ g/min, 常温水の流量は $Q_{RT} = 3$ g/min である。図 2 同様に, 本条件においても混合部付近で横管の上方に密度の小さい超臨界水が流入し, 密度安定成層を形成しているのが確認された。右図が示す水平方向断面の水密度分布から, 常温水が縦管の側面に偏って流下することがはっきりと確認できた。

以上より, 中性子ラジオグラフィ及びその CT 撮影を行うことにより, 金属製の超臨界水熱合成反応器内の混合状態を初めて可視化することができ, またその結果と数値シミュレーションとの比較から, シミュレーションの妥当性を示すことができた。これら 2 つの方法の併用は, 超臨界水熱合成反応器内の諸現象の解明に極めて有効と考える。

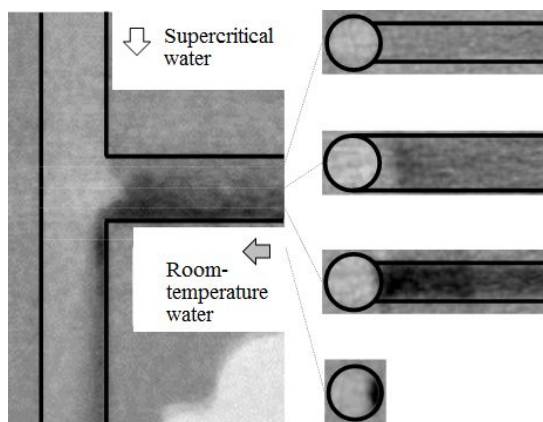


図5 CT再構成により得られた混合部断面における水密度分布の3次元可視化像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

K. Sugioka, K. Ozawa, S. Takami, T. Tsukada, T. Adschiri, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito, "Neutron Radiography and Numerical Simulation of Mixing Behavior in a Reactor for Supercritical Hydrothermal Synthesis", *AIChE J.*, 査読有, 60, 1168-1175 (2014)

N. Takenaka, K. Sugimoto, S. Takami, K. Sugioka, T. Tsukada, T. Adschiri, Y. Saito, "Application of neutron radiography to flow visualization in supercritical water, *Physics Procedia*, 査読無, 43, 264-268 (2013)

〔学会発表〕(計 6件)

杉岡健一, 小澤恭兵, 高見誠一, 久保正樹, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 「流通式超臨界水熱合成反応器内の熱流動場と生成ナノ粒子の粒径分布との相関」, 第51回日本伝熱シンポジウム, 2014年5月21日, 浜松

杉岡健一, 小澤恭兵, 高見誠一, 久保正樹, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 竹中信幸, 「流通式超臨界水熱合成反応器内の熱流動場と生成ナノ粒子の粒径分布との相関」, 化学工学会第79年会, 2014年3月19日, 岐阜

小澤恭兵, 杉岡健一, 高見誠一, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 齊藤泰司, 「中性子ラジオグラフィによる超臨界水熱合成反応器内の混合状態に及ぼす反応器幾何学形状の影響の検討」, 第50回日本伝熱シンポジウム, 2013年5月31日, 仙台

小澤恭兵, 杉岡健一, 高見誠一, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 齊藤泰司, 「超臨界水熱合成反応器内の流動, 水密度及び温度分布の数値シミュレーション」, 化学工学会第78年会, 2013年3月17日, 大阪

高見誠一, 小澤恭兵, 杉岡健一, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 齊藤泰司,

「中性子線 CT を用いた流通式超臨界水熱合成装置内での混合状態の in situ 観察」, 化学工学会第78年会, 2013年3月17日, 大阪
杉岡健一, 高見誠一, 足立潤, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 齊藤泰司, 「中性子ラジオグラフィ及び数値シミュレーションによる超臨界水熱合成反応器内の混合状態の可視化」, 第49回日本伝熱シンポジウム, 2012年5月30日, 富山

6. 研究組織

(1)研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA, TAKAO)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10171969

(2)研究分担者

高見 誠一 (TAKAMI, SEIICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 40311550
竹中 信幸 (TAKENAKA, NOBUYUKI)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50171658
齊藤 泰司 (SAITO, YASUSHI)
京都大学・原子炉実験所・教授
研究者番号: 40283684

(3)連携研究者

久保 正樹 (KUBO, MASAKI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50323069
杉岡 健一 (SUGIOKA, KENICHI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80438233