中性子ラジオグラフィによる超臨界水熱合成場の解析

Neutron Radiography Study on the Supercritical Hydrothermal Synthesis

高見誠一^{#,A)}, 久保正樹^{B)}, 飯倉 寛^{C)}, 栗田圭輔^{C)} Seiichi Takami ^{#,A)}, Masaki Kubo^{B)}, Hiroshi Iikura^{C)}, Keisuke Kurita^{C)} ^{A)} Nagoya University, ^{B)} Tohoku University, ^{C)} Japan Atomic Energy Agency

Abstract

Flow-type supercritical hydrothermal reactors have been used to synthesize metal oxide nanoparticles by mixing a stream of supercritical water with another stream of reactant aqueous solution at a T-shaped junction in the reactor. Even though mixing conditions were known to affect the size and its distribution of products, detailed mechanism was not elucidated. In this project, we studied the mixing behavior of supercritical water and room temperature water that represented the reactant solution by performing neutron radiography on the T-shaped junction in the operating reactor. In this year, we successfully operated the flow-type supercritical hydrothermal reactor in the experimental hutch and performed neutron radiography while operating the flow-type reactor. The obtained results clearly showed the mixing behavior of supercritical water and room temperature water in the T-shaped junction with a diameter of 2.3 mm.

Keyword: mixing behavior of water, T-shaped junction, nanoparticle

1. 緒言

金属酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成とは、 250~300 気圧の条件で金属イオンを含む原料水溶液 を水の臨界点である 374℃以上に加熱することで、 金属イオンと水を反応させて金属酸化物のナノ粒子 を合成する手法である。反応は回分式装置もしくは 流通式装置を用いて行われるが、後者では高圧ポン プで供給する室温の原料水溶液と超臨界水とを装置 内のT字型流路において混合することで、原料水溶 液を加熱している。これまでに、重力に対する原料 水溶液および超臨界水の向きが生成物のサイズや分 布に影響することが知られていたが、高温高圧下に おける合成であり肉厚のステンレス管内で混合が行 われるため、実際の装置を用いた混合状態の可視化 実験は困難であり、モデル実験やシミュレーション が行われてきた。

一方、我々は実際の流通式超臨界水熱合成装置を 用い、原料水溶液の代わりとなる室温水と超臨界水 が混合する過程を中性子ラジオグラフィにより明ら かにしてきた^[1-3]。これまでに、上方から供給される 超臨界水が室温水を供給する横管の上部に流入する ことなどを明らかにしてきたが、中性子線の強度の 制約により、動的挙動の解明や回分式装置内におけ る反応過程などを明らかにすることは困難であった。 そこで本研究では、JRR-3 において中性子ラジオグ ラフィを行うことで、超臨界水熱合成の過程を明ら かにすることを目的とした。

2. 実験方法

中性子ラジオグラフィ測定は、JRR-3 のビームポ ート 7R で行った。Fig. 1 に示すように高圧ポンプ、 ヒータ、チラーを 7R のハッチ内に設置し、天井のア クセス孔を経由して流量及び温度を調節すると共に、 混合部近傍の温度、系全体の圧力などをモニタリン

グした。中性子線の減衰は水密度により決まるため、 ラジオグラフィ測定では金属塩水溶液に代わり純水 を用いた。流通式超臨界水熱合成装置では、高圧ポ ンプを用いて純水を供給し、ヒータを通過させるこ とで超臨界水とする一方、もう1つの高圧ポンプを 用いて純水を供給して内径 2.3 mm の T 字型流路に おいて混合した。T 字型流路は、重力方向にある直 線状流路に対して水平方向からもう1つの流路が交 差するように設置した。ヒータは上方の管及び横管 のいずれにも設置し、実験条件に応じて温度を設定 した。典型的な流量は超臨界水 8.0~18.0 g/min, 室温 水 2.0~6.0 g/min とし、混合後の温度が 300~360 °C, 圧力 25 MPa とした。混合後の水は熱交換器により 室温程度に冷却し、これを再度流通式装置に供給し た。ハッチ内の換気を行うことで、実験中にハッチ 内の室温が大きく上昇することはなかった。運転中 の流通式装置の混合部に中性子線を照射し、静止画 像を得るときは露光時間 6 s/枚として 10 枚の像を取 得し、解析に用いた。動画撮影では5 ないし 10 fps のフレームレートで混合過程を撮像した。



Figure 1. Schematics of experimental apparatus.

[#] e-mail: takami.seiichi@material.nagoya-u.ac.jp

[21031]

3. 結果と考察

3.1 ラジオグラフィ静止画像の観察

流量、温度を変えて様々な条件で混合を行い、ラジ オグラフィ像を静止画として取得した。本稿では、 代表例として超臨界水、室温水のそれぞれの流量が 8.0, 3.2 g/min である時、流れの向きが混合状態に与 える影響を評価した結果を Fig. 2 に示す。



Figure 2. Averaged water density profile around the mixing point when supercritical water was supplied from (a) top and (b) side.

このように、上方から超臨界水を供給する場合は横 管の上部に密度の低い超臨界水が入り込むこと、室 温水は垂直方向の管の壁を伝わって降りることなど、 従来の測定で見出された特徴を確認するとともに、 広い視野という特徴を用いることで、横管上部への 超臨界水の侵入が15mm程度までに及ぶことが明ら かとなった。また、横から超臨界水を供給した場合、 横管の混合部近傍の上部を超臨界水が通り、下部に 密度の高い水が入り込むことも確認できた。

3.2 動的な混合過程の観察

上記のラジオグラフィー像の観察に加え、本年度 は混合過程の動的挙動の観察を試みた。横管から超 臨界水を導入する場合、超臨界水の密度が小さく、 室温水に対して浮力がはたらくため、Fig.4のように 一部が上昇して上方の管内に入り込むことがシミュ レーションより予測されている^[2]。しかし、静止画像 では1枚の露光時間が6sであるため、時間方向に



Figure 3. Stream lines around mixing point.

平均化された水密度分布が得られる。そこで、動画の撮影を試み、混合における揺らぎが観察できるか検証した。露光時間0.12 s,5 fpsの条件で撮像した動画のスナップショットを Fig.4 に示す。

この動画からは、不明瞭ではあるが混合部付近の 揺らぎが確認でき、密度の低い超臨界水が上昇する ことによる渦の形成が予測できた。今後、高いフレ ームレートを用いて測定することで、その動的挙動 を明らかにすることができると期待している。



Figure 4. Snapshot of dynamic behavior of mixing.

4. 結言

本年度は、JRR-3のビームポート7Rで超臨界水熱 合成装置の運転及び観察を実現するとともに、超臨 界水と室温水の混合挙動を中性子ラジオグラフィに より明らかにした。

参考文献

- [1] S. Takami, et al., J. Supercrit. Fluids 63, 46 (2012).
- [2] K. Sugioka, et al., AIChE J. 60, 1169 (2014).
- [3] K. Sugioka, et al., J. Supercrit. Fluids 109, 43 (2016).