



# 超臨界水熱合成法での粒子合成場の可視化

(東北大院工)○ 杉岡 健一・小澤 恭兵・(東北大多元研)高見 誠一・  
(東北大院工)塚田 隆夫・(東北大WPI)阿尻 雅文・  
(神戸大院工)杉本 勝美・竹中 信幸・(京大原子炉)齊藤 泰司

# 超臨界水熱法によるナノ粒子合成プロセス

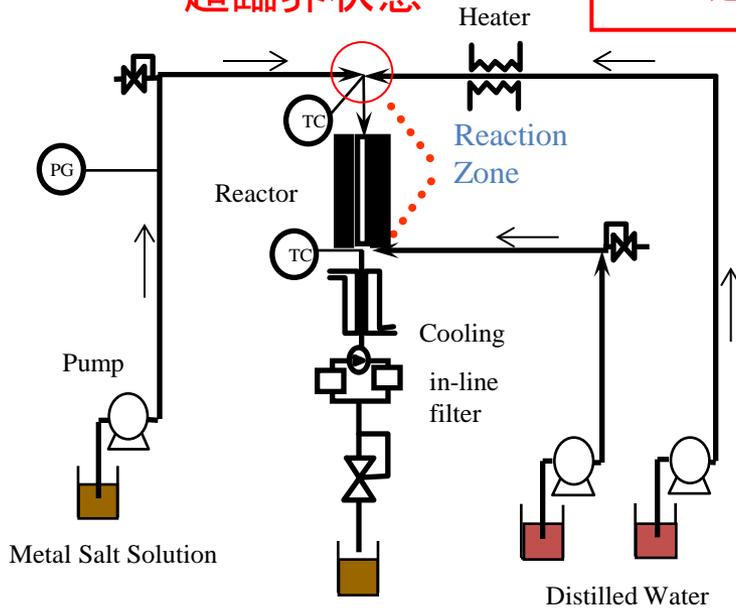
臨界温度 : 374°C  
臨界圧 : 22MPa

- 混合状態**
- ・ 速度分布
  - ・ 温度分布
  - ・ 濃度分布
  - ・ 過飽和度分布

平均粒子径及び  
粒子径分布の変化



超臨界状態



高い核発生速度

- ・ 反応速度が極めて高い
  - ・ 溶解度が極めて低い
- ||
- 高過飽和状態

ナノ粒子

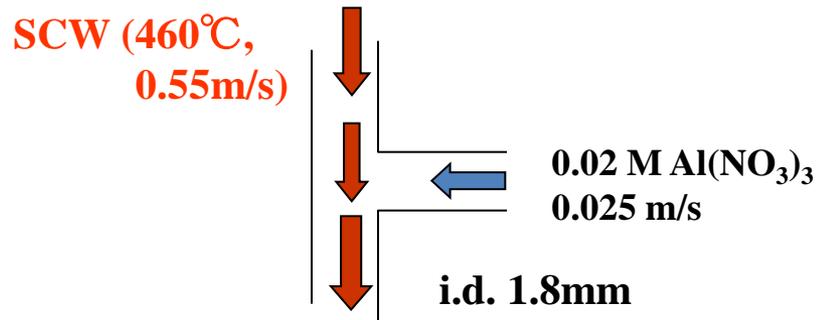
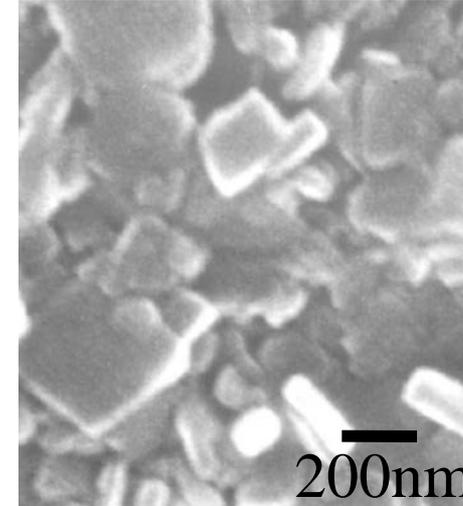
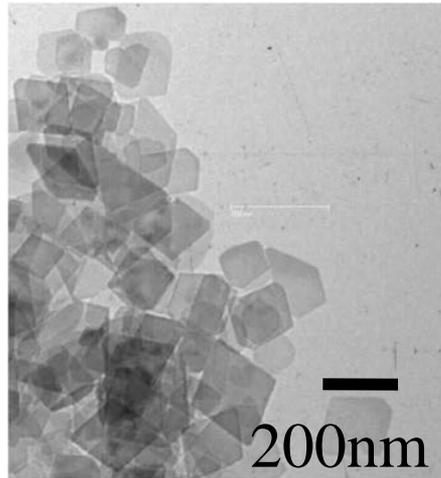


流通式反応器による超臨界水熱合成  
(急速昇温)

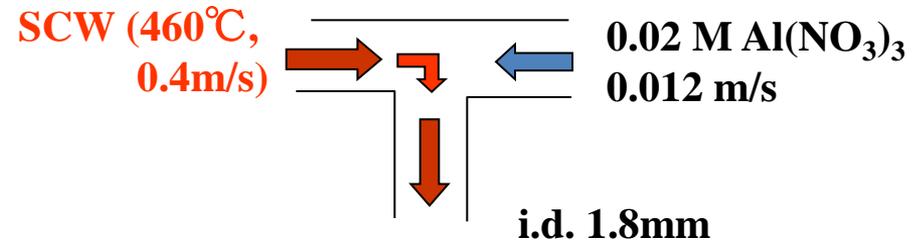
金属イオン →  
Supercritical  
(400 °C)

# 反応器幾何学形状の影響 (AlOOH粒子)

T. Adschiri *et al.*, *J. Am. Cer. So.*, **75**, 2615 (1992)



(A) Side injection



(B) Counter current

混合状態の違いは??

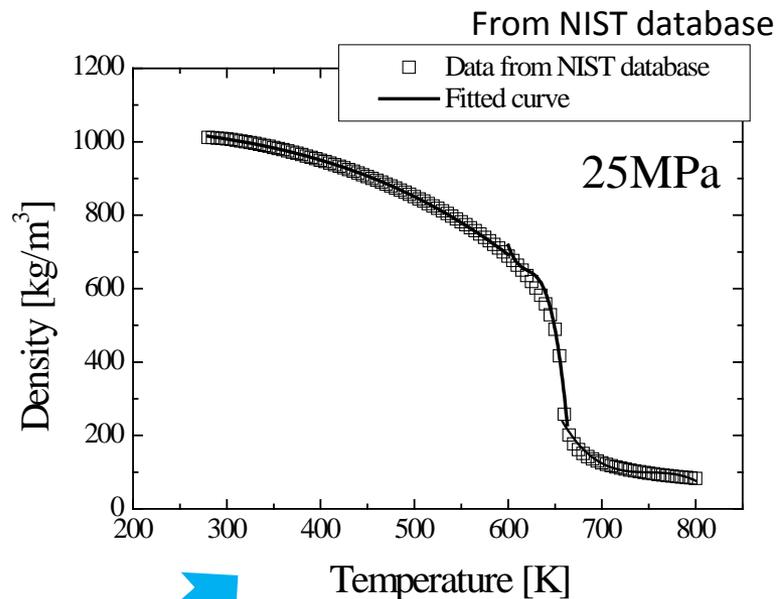
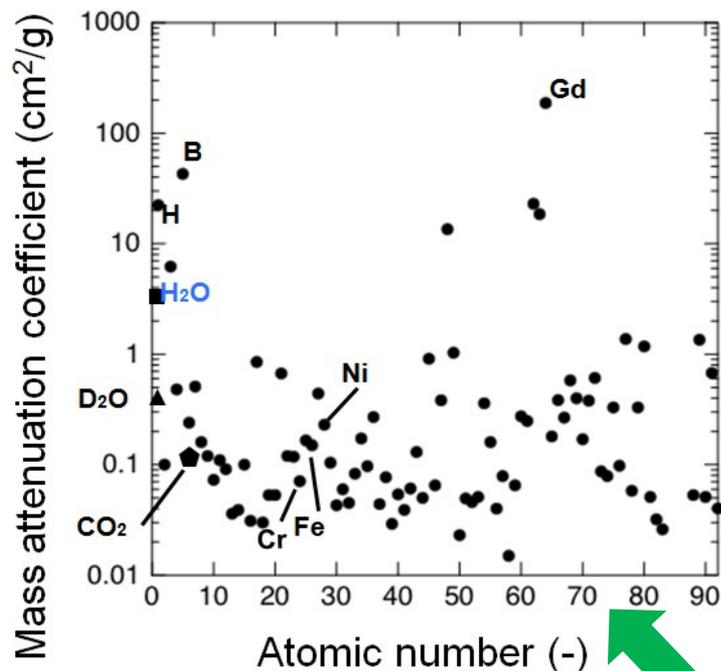
## 目的

超臨界水熱合成用流通式反応器内の  
混合状態に及ぼす  
反応器幾何学形状および流量の影響の検討

- ・ 中性子ラジオグラフィ
- ・ 数値シミュレーション

金属製高温・高圧反応器内の  
温度分布の把握

# 中性子ラジオグラフィ



質量減衰係数

密度

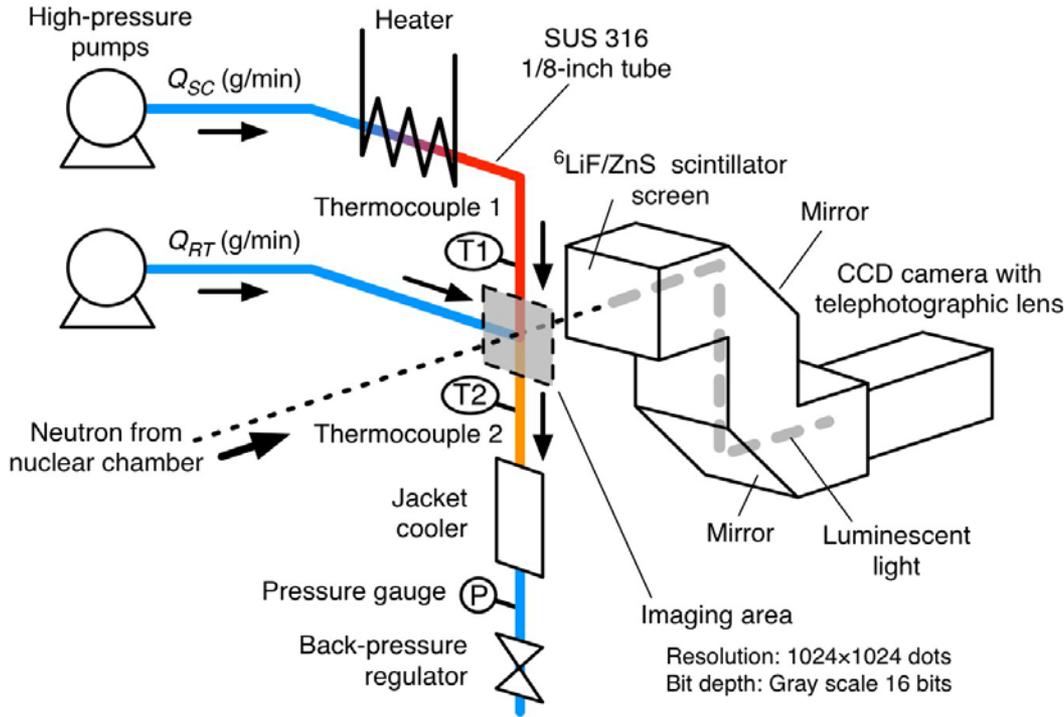
$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = \mu_m \rho t$$

金属を透過

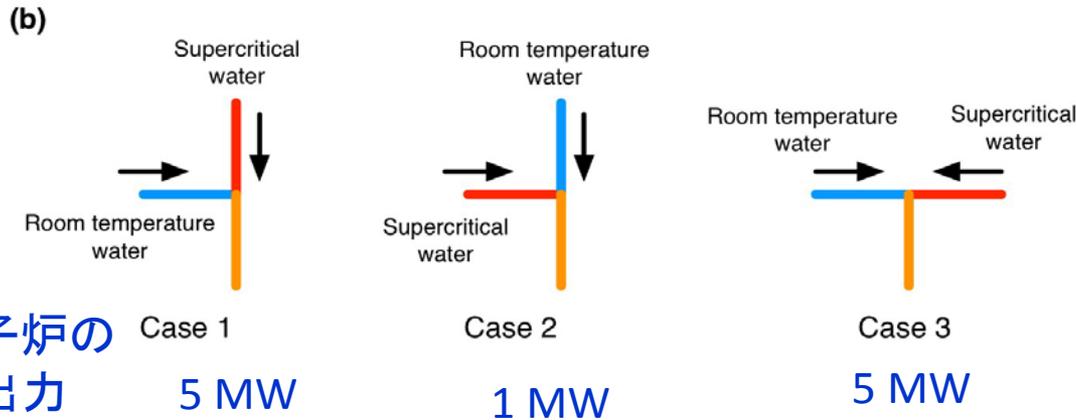
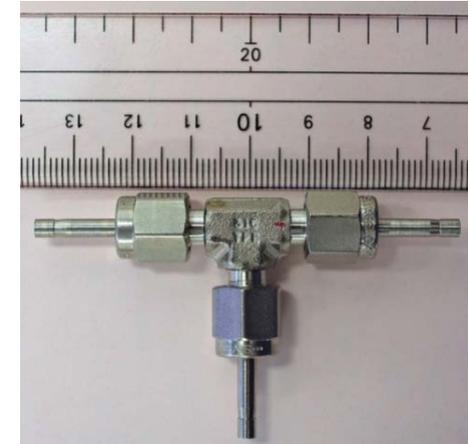
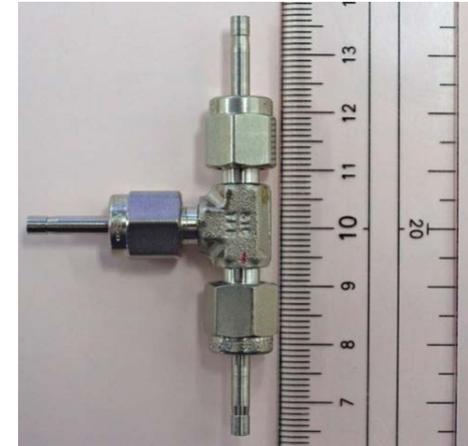
超臨界水と常温水の密度差

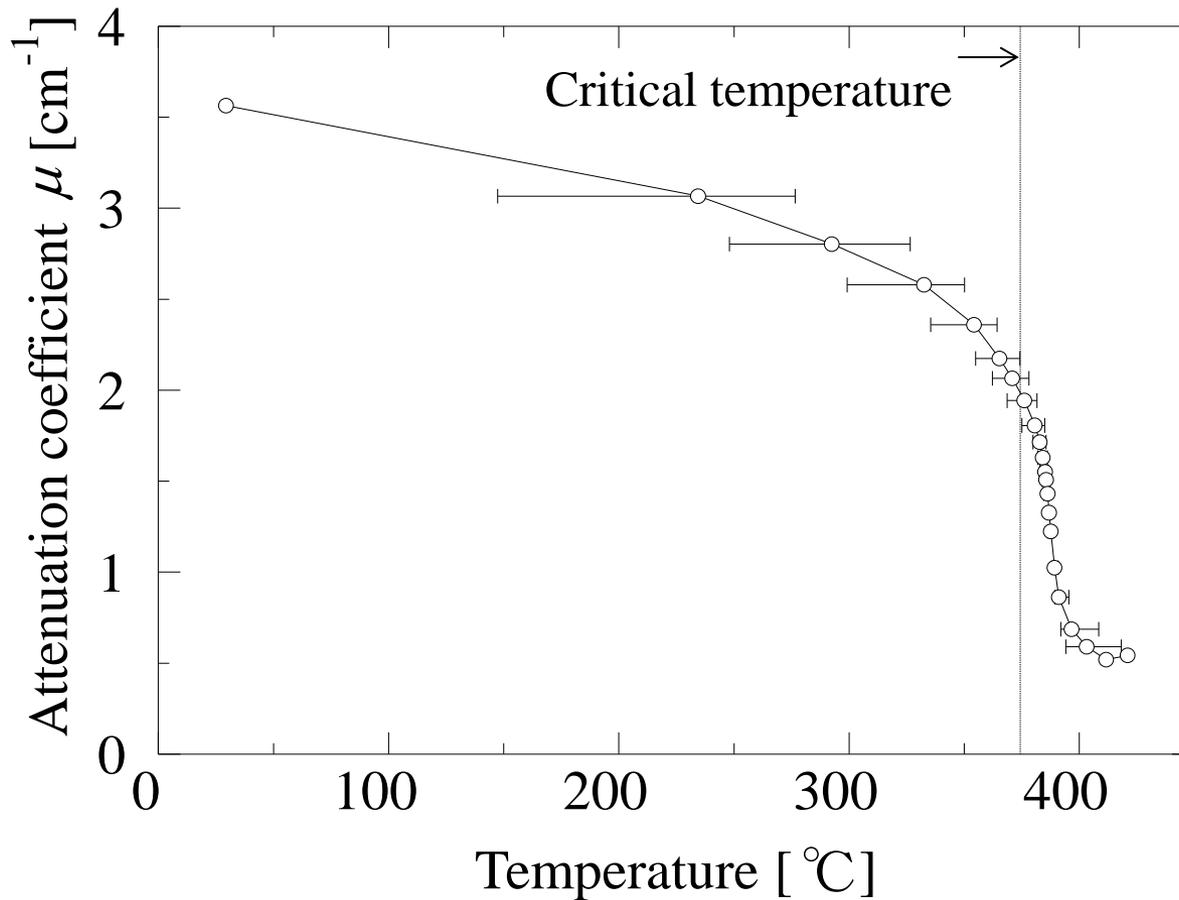
金属製高温・高圧反応器内の超臨界水と常温水の混合状態の可視化が可能

# 実験装置

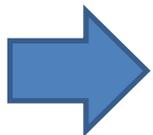


SUS製混合部





従来: 質量減衰係数 $\mu_m$ が一定を仮定、減衰率から密度を算出

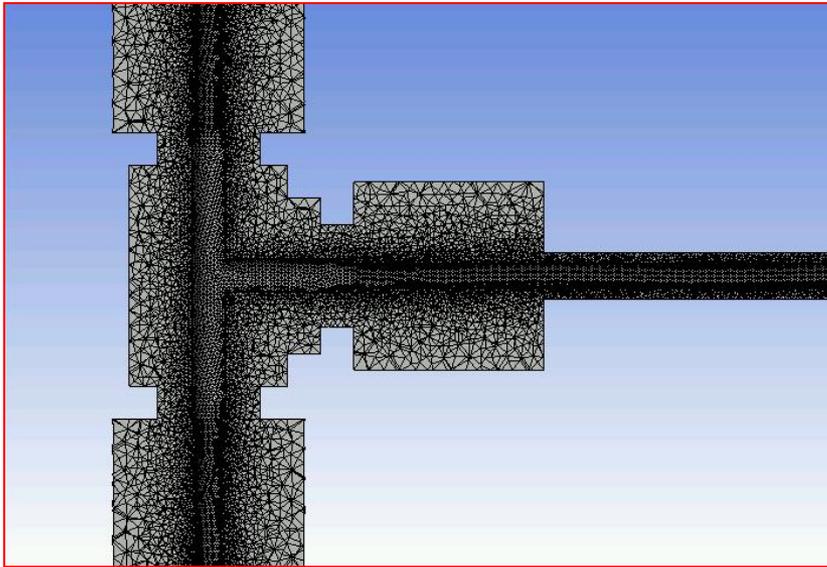


減衰係数 $\mu$ と温度の関係を用いて、温度を算出

温度と密度の関係(NIST Database)から、密度を算出

# 数値シミュレーション(格子分割, 境界条件)

Element : 2,102,246



管外壁面 : 断熱

管外壁面  
熱伝達率  $400\text{W}/\text{m}^2\text{K}$   
周囲流体  $280\text{K}$

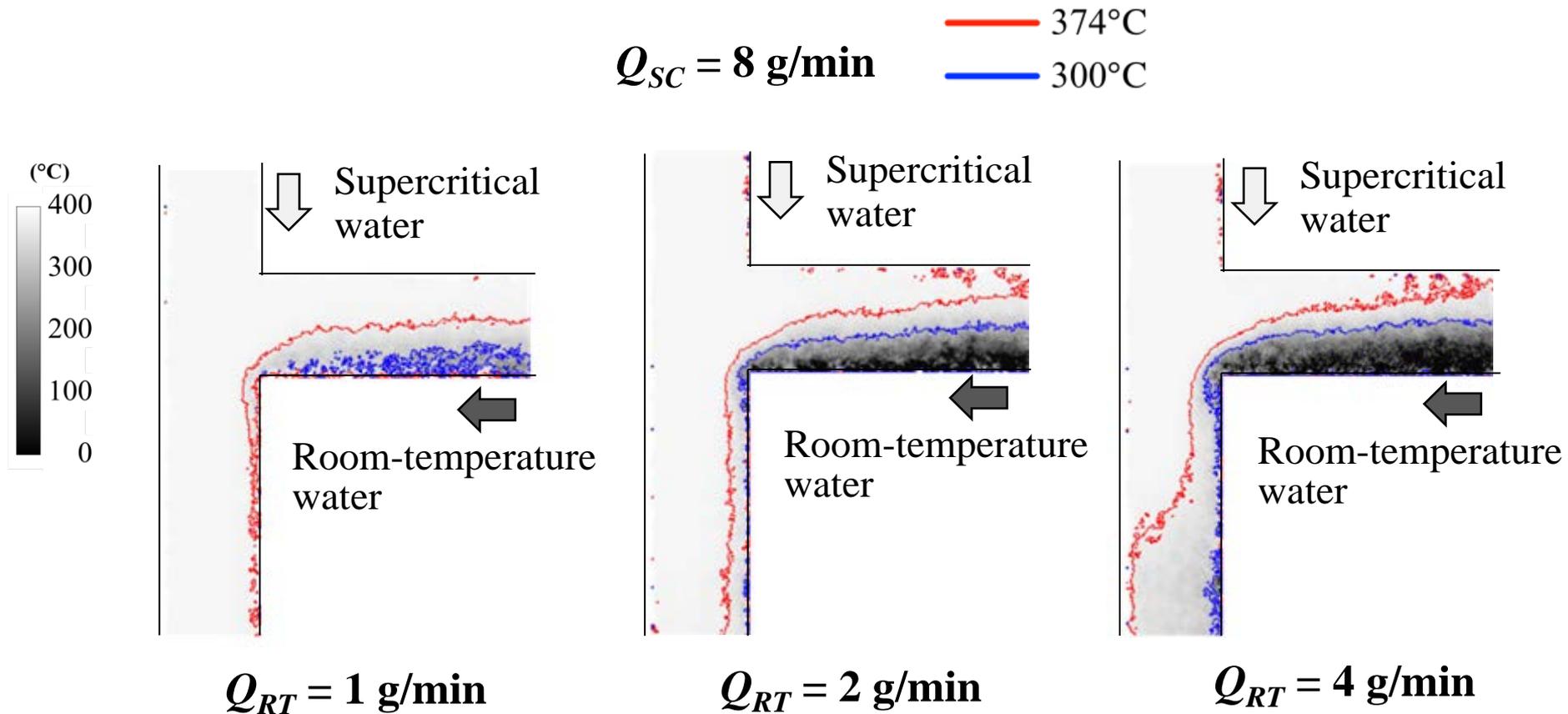
常温水:  $21^\circ\text{C}$  ( $294\text{K}$ )

超臨界水:  $387^\circ\text{C}$  ( $660\text{K}$ )

水の物性値( $25\text{MPa}$ )は  
NIST Databaseの値を利用

ANSYS Fluent ver. 12.1を使用

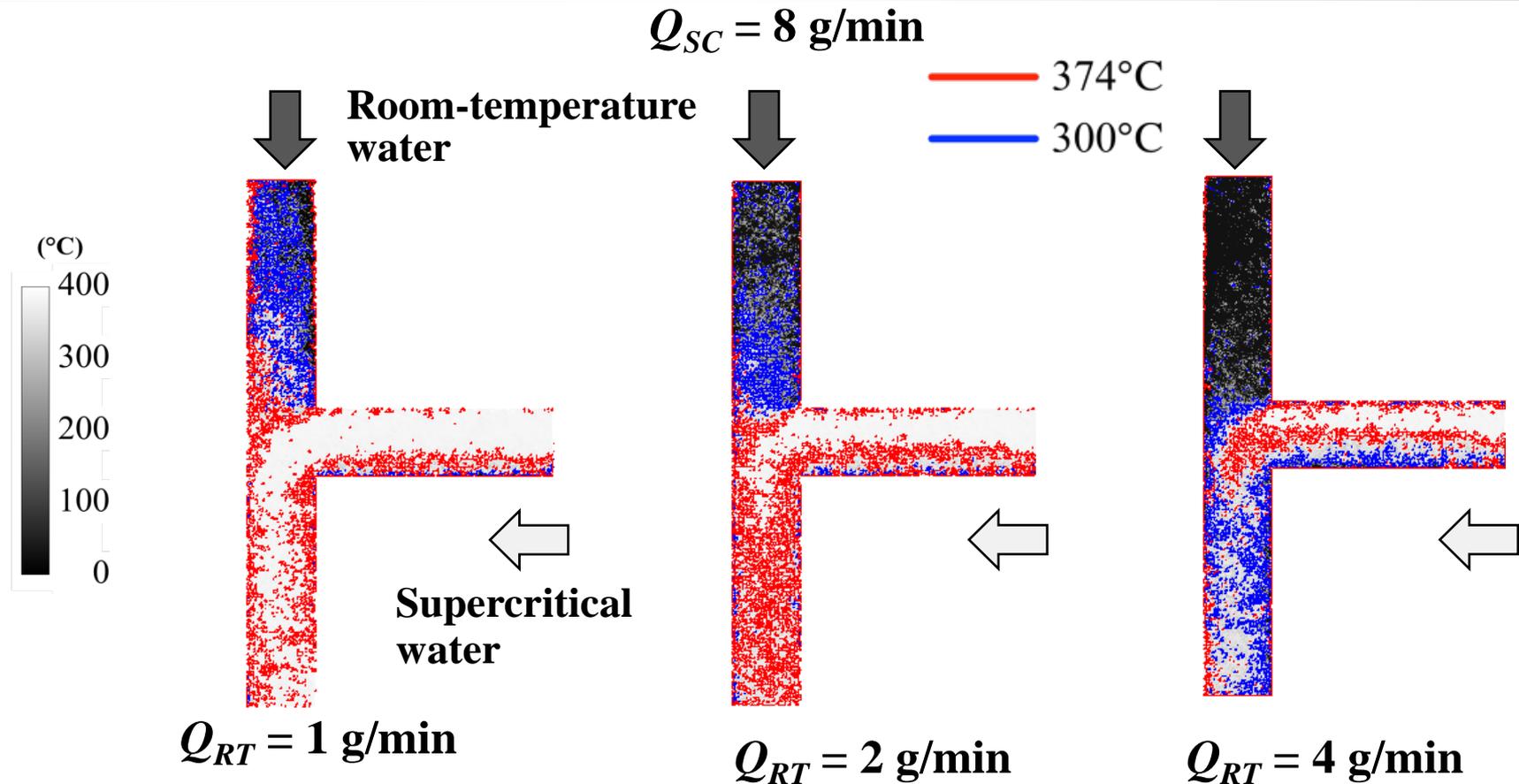
# 流量の影響



常温水流量増加に伴い、

横管の温度(密度)成層が強くなる  
混合後の温度が下がり、亜臨界領域が広くなる

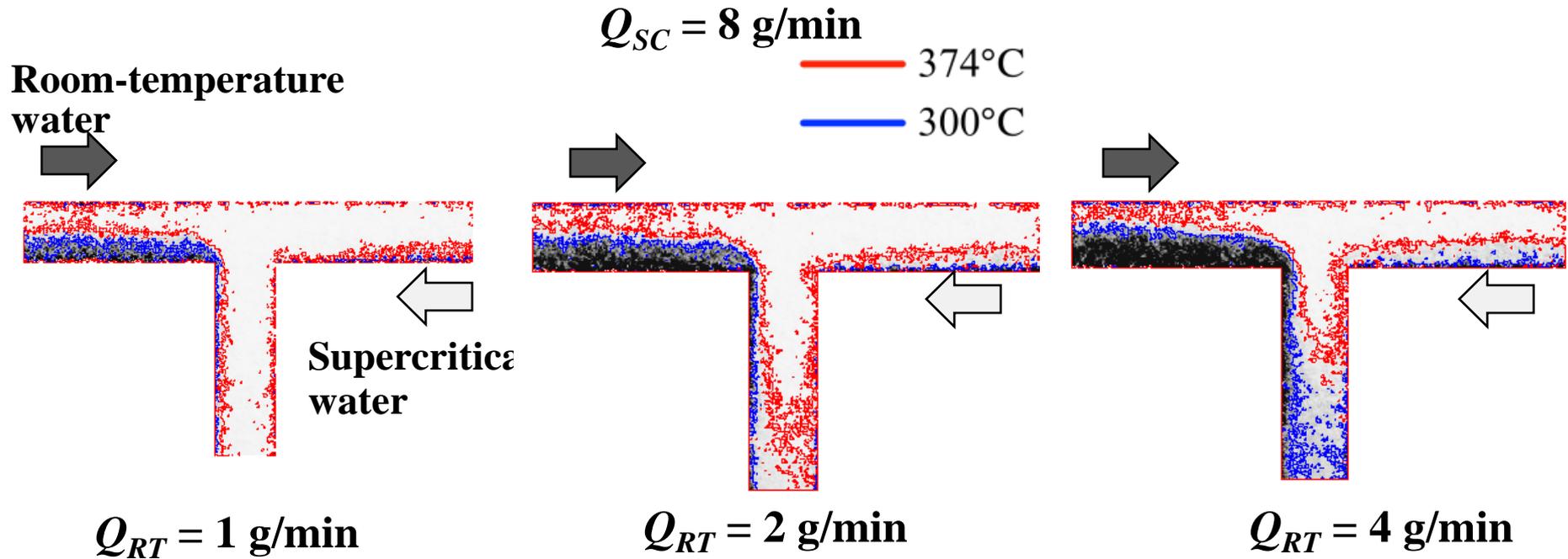
# 流量の影響



流量増加に伴い、

混合部の上部に強い温度(密度)成層が現れる  
混合後の温度が下がる

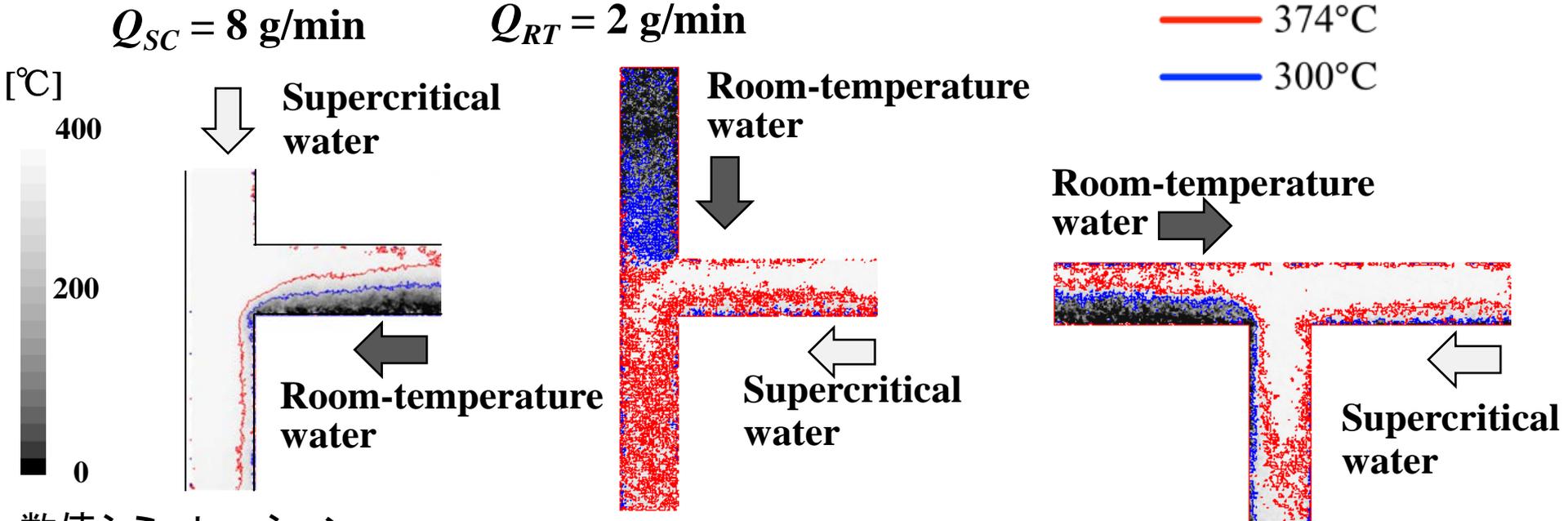
# 流量の影響



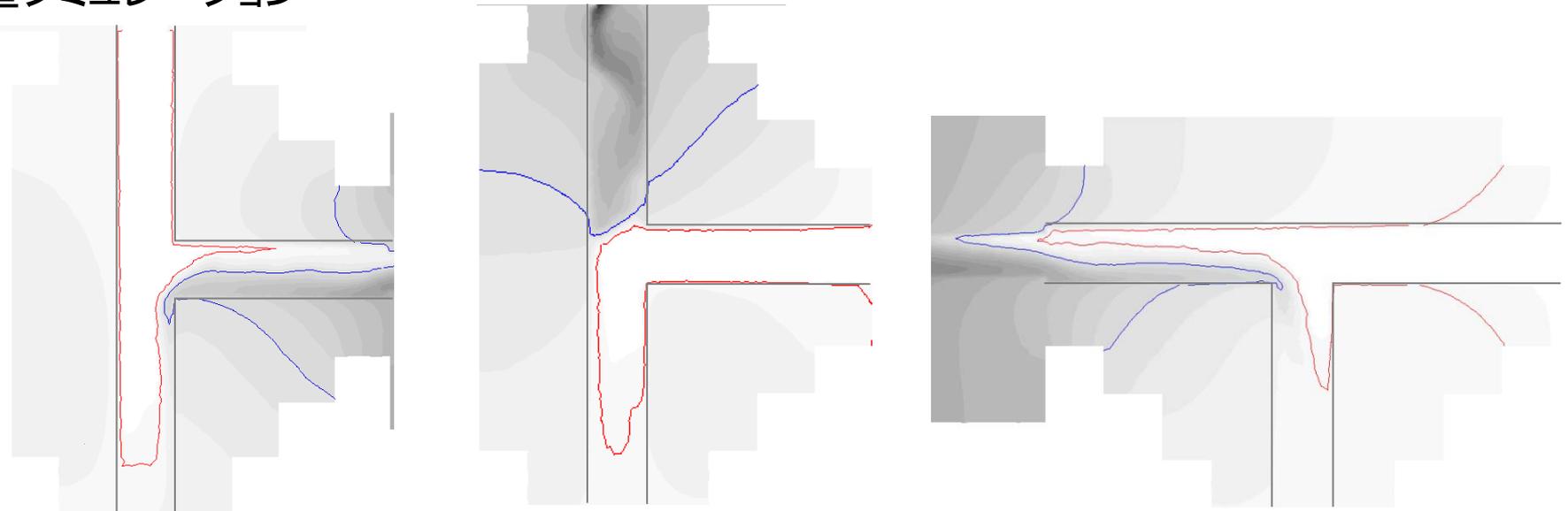
流量増加に伴い、

常温水が流入する横管の温度(密度)成層が強くなる

# 数値シミュレーション

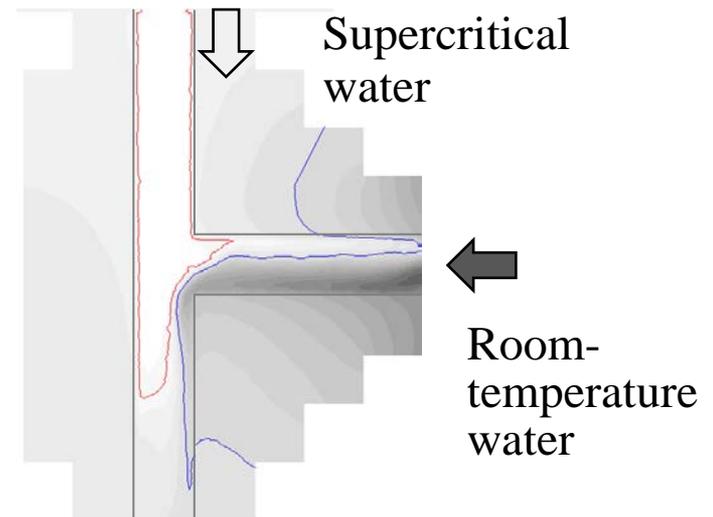
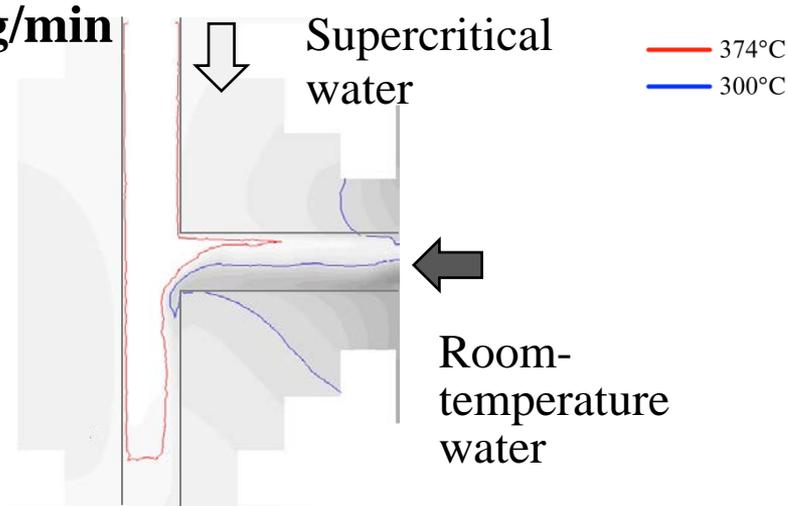
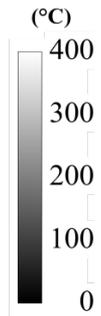


数値シミュレーション



# 数値シミュレーション(Case 1)

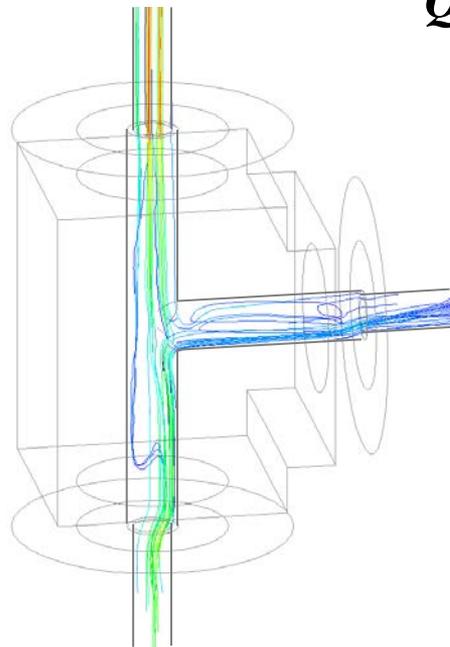
$Q_{SC} = 8 \text{ g/min}$



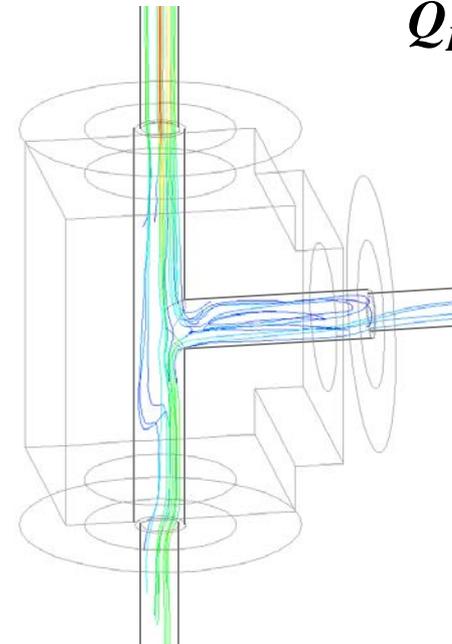
$Q_{RT} = 2 \text{ g/min}$

(m/s)

0.31  
0.25  
0.18  
0.12  
0.06  
0.00

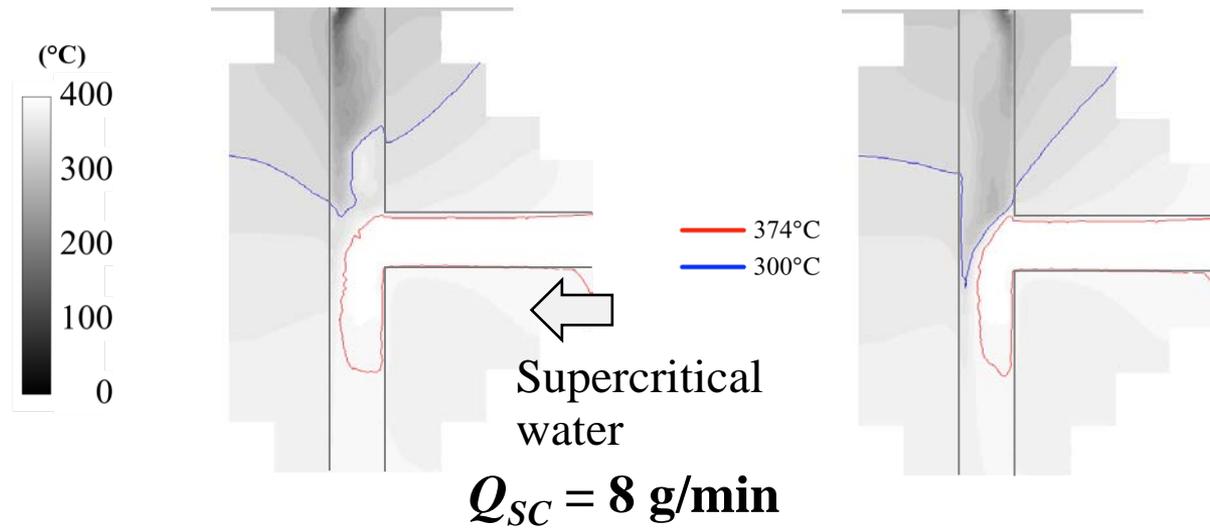


$Q_{RT} = 4 \text{ g/min}$

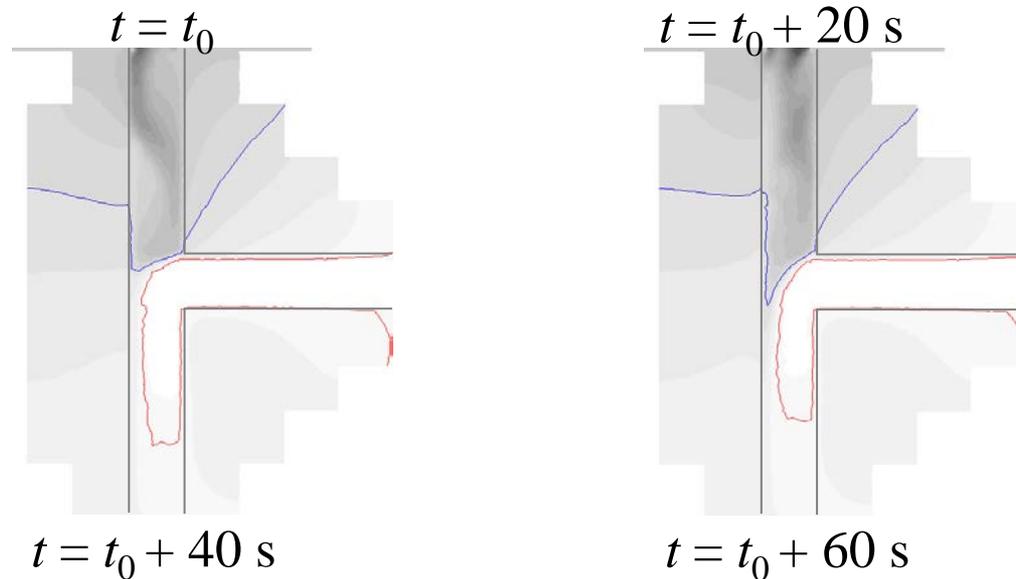


# 数値シミュレーション(Case 2)

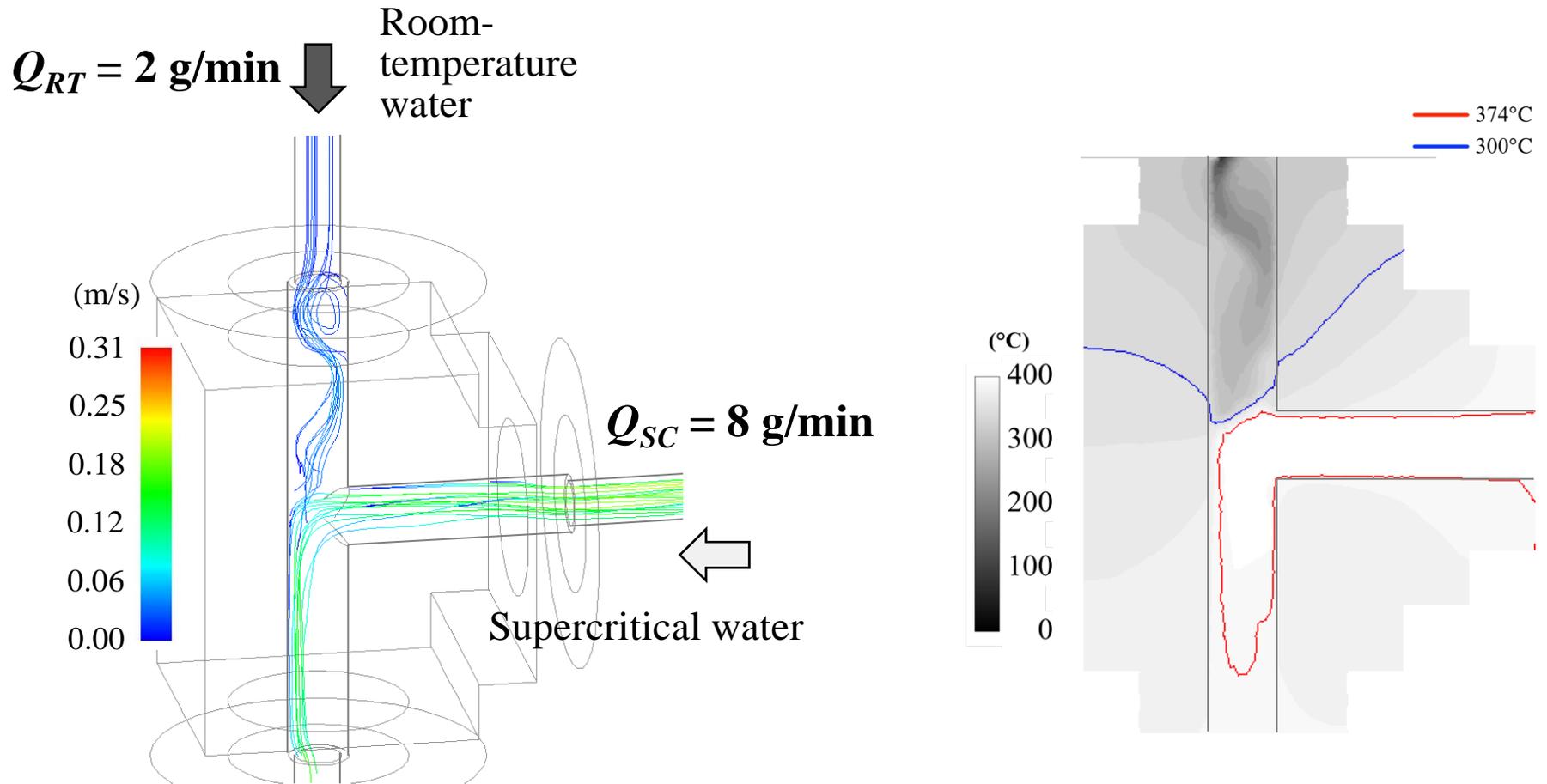
$Q_{RT} = 2 \text{ g/min}$   Room-temperature water



$Q_{SC} = 8 \text{ g/min}$

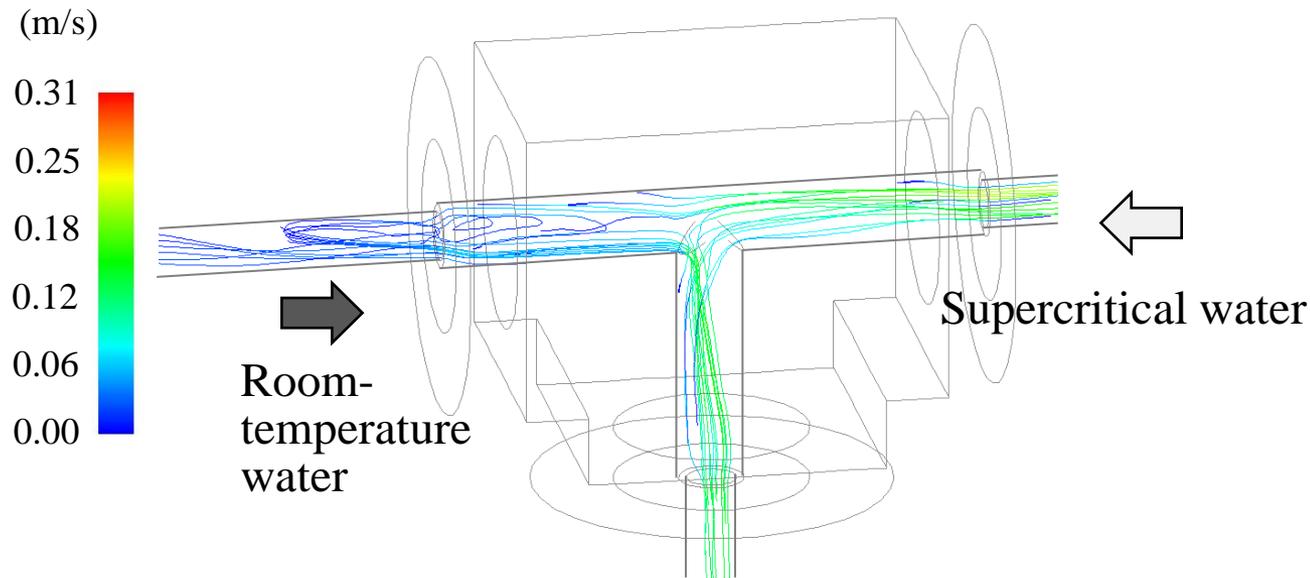
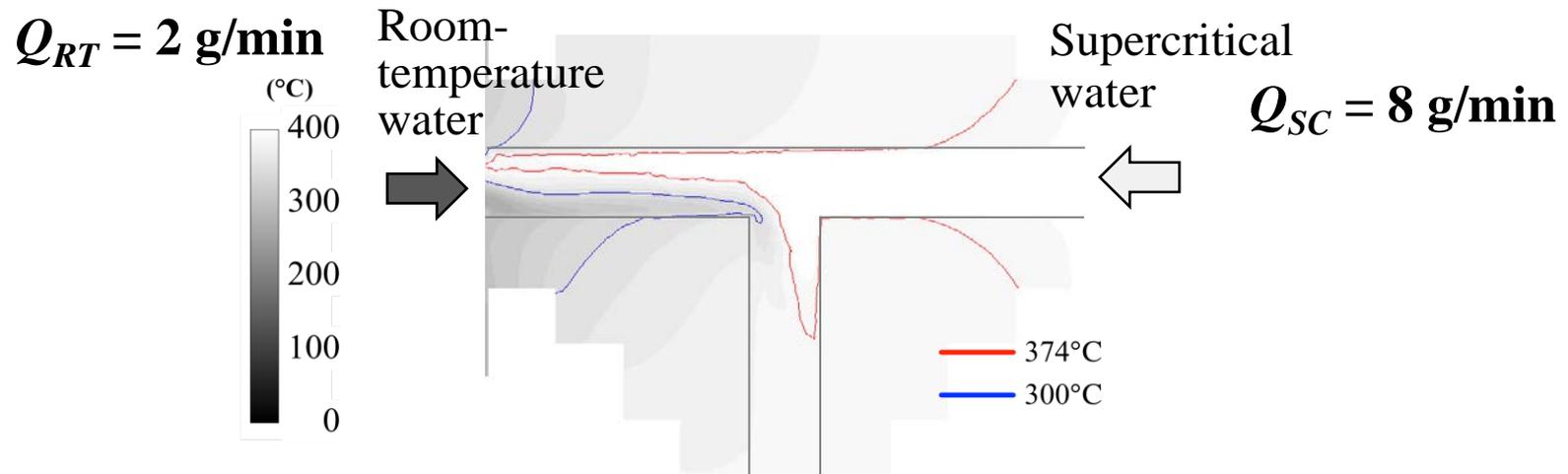


# 数値シミュレーション(Case 2)



常温水が流入する縦管に浮力対流による渦が発生

# 数値シミュレーション(Case 3)



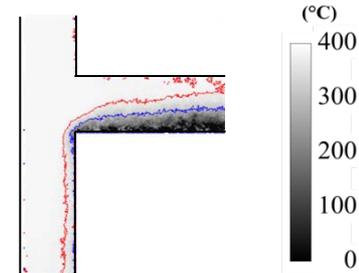
中性子ラジオグラフィと数値シミュレーション  
により粒子合成場の情報を得た

# 粒子合成場の可視化



Supercritical water

$$Q_{SC} = 8 \text{ g/min}$$



温度分布

ガドリニウム濃度: 0.087wt%

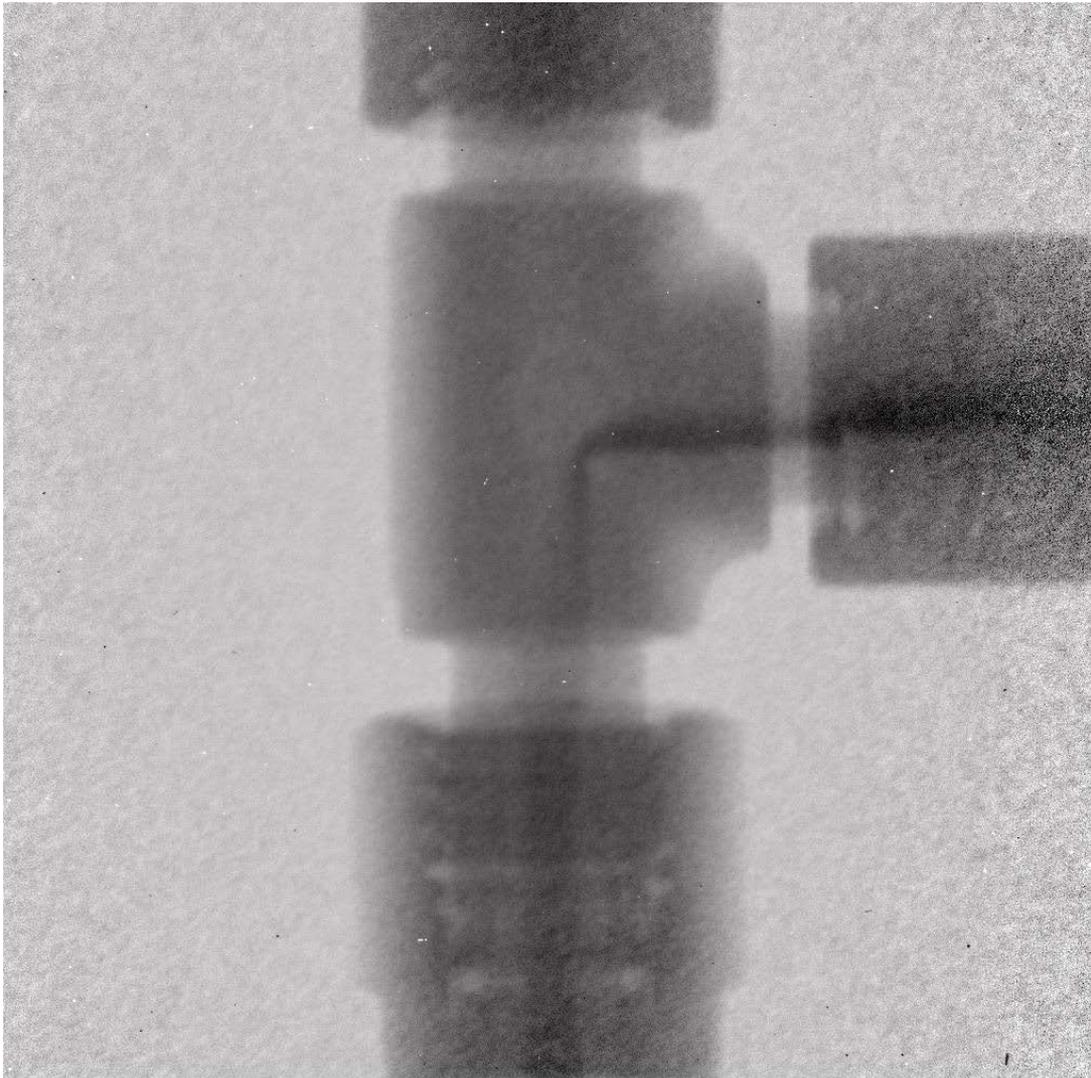
注入開始0~26分後



Room-temperature  
water

$$Q_{RT} = 2 \text{ g/min}$$

原料水が超臨界状態になる位置で  
粒子が堆積



# 結言

中性子ラジオグラフィおよび数値シミュレーションにより、実際に金属酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成に利用している流通式反応器の混合状態に及ぼす反応器の幾何学形状および流量の影響を明らかにした。