超臨界空気中における熱・物質移動現象に関する研究

中納 暁洋[†], 白石 正夫独立行政法人産業技術総合研究所 つくば市並木 1-2-1 つくば東 ([†]E-mail: a.nakano@aist.go.jp)

(2003 年 2 月 18 日受理)

Investigation of Heat and Mass Transport Phenomena in Supercritical Air

Akihiro NAKANO and Masao SHIRAISHI

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-2-1 Namiki, Tsukuba East, Tsukuba 305-8564

(Received February 18, 2003)

Synopsis: Heat and mass transport phenomena in supercritical air near the maxcondentherm point has been investigated using a laser holography interferometer. In a previous study, it was confirmed that a large temperature (density) gradient, which could not be observed in supercritical nitrogen, was formed in supercritical air. We also obtained an experimental result, which suggested the existence of piston effect. At that time, heat was added from a planar heater located at the bottom of an experimental cell. In this mode, the heat and mass transport phenomena always accompany natural convection. To prevent the effect of natural convection, heat was added from the top of the cell in the present study. Here, we show the experimental results and discuss the heat and mass transport phenomena observed in supercritical air.

Keywords: heat and mass transfer, supercritical air, piston effect, solet effect, maxcondentherm point

1. はじめに

液化天然ガス(LNG)の持つ冷熱エネルギーを、空気を用いて回収し、それを有効に利用するシステムの開発を目指し、これまで超臨界窒素の臨界点近傍、及び超臨界空気の Maxcondentherm point (MC point)近傍における熱輸送現象について調査を行ってきた¹⁻⁵⁾。MC point とは気相と液相が共存しうる最高の温度と、そこでの圧力を示す相図上の点であり、温度と圧力はそれぞれ 132.617 K, 3.78502 MPa である⁶⁾。ただし、この値は窒素 78.12%, 酸素 20.96%, アルゴン 0.92%という一定の組成を持った空気に対するもので、実際の空気はごく微量ではあるがこれ以外の成分も含み、また、組成も採取場所で若干異なるため MC point の普遍的な温度、及び圧力を規定することはできない。しかし、市販の乾燥空気 ((株) 日本酸素, G3 グレード) でも、ほぼ

この温度、圧力において臨界淡白光現象を伴う相変化が起きることを実験的に確認している⁵⁾。

以前、実験セル底面から加熱を行い、超臨界空気においてもピストン効果による熱輸送が行われていることを示唆する実験結果を得た。ピストン効果とは熱エネルギーが流体中を音波のように伝わる現象で、臨界点近傍における流体の高圧縮性と低熱拡散性により発現する特異な熱輸送現象である^{7,8)}。単成分系の流体ではこの現象が実験的に確認されているが、多成分系の流体においてはまだ確認されていない。また、この時の実験で、単成分系の超臨界窒素では見られない大きな温度勾配 (密度勾配) が形成されることを確認した。しかし、これらの現象について明確な確証を得るまでには至らなかった。その理由の一つは、自然対流の影響を分離することができなかったことにある。このため、この影響を除いたより詳細な実験を試みた。

Fig. 1 Schematic of the cryostat.

ここでは実験セルの天井部から加熱を行い、そこで現れる現象をレーザーホログラフィー干渉計で捉える可視化実験を行った。実験セル天井部、即ちセル上部から加熱を行うことで、この自然対流の影響を大幅に抑制することができる。本実験で新たに得た可視化結果を紹介すると共に、これを解析して明らかになったMC point 近傍の超臨界空气中で現れる熱・物質移動現象について報告を行う。

2. 実験装置

本可視化実験で用いたクライオスタットを Fig. 1 に示す。このクライオスタット内には、幅 1.6 cm、高さ 3.8 cm、奥行き 6.5 cm の Fig. 2 に示す直方体の実験セルが納められている。今回は平板ヒーターを、加熱面を下向きに、実験セルの天井部に設置した。実験セルの両側面と底面は、厚さ 2 mm のベークライト板でできている。内部温度計測用の Cemox 抵抗温度計を実験セル底部(RTD1)と天井部の平板ヒーター上(RTD2)に設置した。また、内部圧力については Fig. 1 に示す圧力計で測定を行った。なお、本実験で用いたレーザーホログラフィー干渉計は、2 光路 2 重露光透過型で、光源には 75 mW の He-Ne レーザーを使用した。ホログラフィー撮影に関しては無限干渉縞法を採用した。光学系の配置については、こ

Vol. 38 No. 4 (2003)

Fig. 2 Schematic of the experimental cell.

れまで本誌上等にて発表しているので、ここでは省略する^{2),4)}。

次に、実験手順について述べる。まず、Fig. 1 に示す液体窒素予冷層に液体窒素を充填し、実験セルの予冷を行う。この時十分にセル内を脱気しておく。予冷の後、乾燥空気をシリンダーから、注入ラインを通して実験セル内に送り込み、実験セル上部にある凝縮板で液化、流下させ実験セル内に溜める。液体空気が実験セル体積に対して、半分以上溜まったところで、注入ラインのバルブを閉じる。その後、窒素予冷層の液体窒素を抜き取り、セル上部に設置したシースヒーターで加熱することにより、セル内の昇温・昇圧を行う。内部温度が約 100 K に到達した後、シースヒーターからの加熱を止め、そこからは、周囲からの熱伝導と熱輻射のみを利用し昇温・昇圧を行い超臨界状態へと系を導き実験を開始した。

3. 実験結果および考察

3. 1 実験結果

本実験では、実験セル内の温度・圧力制御を行っていないため、これらは時間の経過と共に徐々に上昇する。よって、背景の状態変化の把握は後に行う解析の際、重要となる。まず、平板ヒーターから加

Fig. 3 Pictures of the infinite interferogram in the case of $q = 0 \text{ W/cm}^2$.

熱を行わない、熱流束値 $q = 0 \text{ W/cm}^2$ の時のホログラフィー写真を Fig. 3 に示す。ここで、 Δt は第 1 露光と第 2 露光の間の時間間隔を表し、加熱を行った場合これは加熱時間を示す。P は内部圧力、RTD1 と RTD2 は実験セル底部と平板ヒーター上の初期温度をそれぞれ表す。Fig. 3a の中央部、やや上方で黒い影が見えるが、これは臨界淡白光現象によりレーザー光が強い散乱を受け、光の透過が妨げられたことによる。これより温度、圧力が高い Fig. 3b~3d では影は見えない。次に、これらの画像中の干渉縞は、実験セルの底面と平行に整然と並んでいることが分かる。これらの干渉縞は周囲からの熱輻射と、上部からの熱伝導で実験セル底面の温度が上昇したため現われたものである。

Fig. 4 Pictures of the infinite interferogram in the case of $q = 0.34 \text{ W/cm}^2$.

Fig. 5 Pictures of the infinite interferogram in the case of $q = 0.72 \text{ W/cm}^2$.

次に、 $q = 0.34 \text{ W/cm}^2$ の加熱を行った時の実験結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4a~4d はそれぞれ加熱 5 秒、10 秒、20 秒、30 秒後に得たホログラフィー写真である。Fig. 3 では見られない複雑な干渉縞パターンが現れていることに気付く。このような干渉縞パターンは実験セルの底部から加熱を行った実験においても観測されている⁵⁾。Fig. 5 に、更に大きな熱流束値 $q = 0.72 \text{ W/cm}^2$ を与えた時の実験結果を示す。Fig. 5 の画像中でもやはり複雑な干渉縞のパターンが現れていることに気付く。また、画像垂直方向に干渉縞の疎な部分と密な部分が形成されていることが分かる。次に、Cernox 抵抗温度計を用いて測定した実験セル底部と、平板ヒーター上における温度の時間変化を Fig. 6 に示す。Fig. 6a は加熱を行っていない時のデータで、30 秒間の各部の温度は比較的安定していることが分かる。また、常に実験セル上部の温度が実験セル下部の温度よりも高くなっていることが分かる。なお、周囲からの熱輻射等による実験セル底面の温度上昇は、この温度計では捉えることができない非常に小さなものである。次に、Fig. 6b、6c は加熱を行った時の温度変化を示し、ヒーター加熱面において Fig. 6b で約 3 K、Fig. 6c で約 8 K の温度上昇が認められる。Fig. 6c で与えた熱流束値は、Fig. 6b の 2 倍以上であるが、実験セル底部の温度は比較的安定していることが分かる。

次に、得られたホログラフィー画像から密度変化量を定量的に求めることを試みた。ここでは、画像の中心軸上の密度変化を解析した。干渉縞 1 間隔あたりの密度変化量、 $\delta\rho$ は、次式で与えられる。

Fig. 6 The time variation of temperature in each position. (a) Corresponds to the data shown in Fig. 3a. (b) Corresponds to the data shown in Fig. 4d. (c) Corresponds to the data shown in Fig. 5d.

$$\delta\rho = \lambda\rho_0 / [(n-1) \cdot L] \quad (1)$$

ここで、 λ はレーザー光の波長、 ρ_0 は代表密度、 L は光路長を表す。屈折率、 n 、は常温の空気密度とMC pointにおける空気密度から求め、その値は1.072とした。MC pointや臨界点のごく近傍（現象論的には臨界淡白光現象が観察されるような領域）では流体の密度が大きく変化するため、屈折率一定の仮定は成り立たない。しかし、光が透過してくる領域ではこの仮定が成り立つとした。

まず、Fig. 7を用いて、Fig. 4cに示したP=4.25 MPa、 $\Delta t=20$ secのデータ为例にとり解析手順の説明を行う。まず初めに、Fig. 3cで示した加熱を行わない時の画

Fig. 7 Spatial distribution of $\Delta\rho$. (a) Corresponds to the data shown in Fig. 3c. (b) Corresponds to the data shown in Fig. 4c. (c) Corrected $\Delta\rho$ obtained from Fig. 7a and 7b.

像から干渉縞を読み取り、背景の密度変化を求める。Fig. 7aにその解析結果を示す。ここでは天井に設置したヒーター面上での密度変化は無いと仮定している。次に、加熱を行ったFig. 4cの画像から密度変化を読み取る。その解析結果がFig. 7bである。加熱を行った場合、ヒーター面上の密度は変化するため、解析において密度の基準点を任意の位置に採った。よって、ここでのx軸の値は相対的なものである。なお、図中、斜線で示した部分は干渉縞が密に詰まり、その間隔が読み取れなかった領域を示す。Fig. 7cはFig. 7bの解析結果からFig. 7aで示した背景の密度変化量を差し引き、実験セル底面での密度変化は無い、即ち、そこでの密度変化は0 mg/cm³であるとするよう、全体にオフセットをかけた結果である。このFig. 7cに示した解析結果が、加熱により生じた正味の密度変化の空間分布を表す。

上記の手順で各加熱量、加熱時間について可視化データを整理した結果をFig. 8に示す。Fig. 8a~8cはそれぞれ、加熱時間 $\Delta t = 10$ sec, 20 sec, 30 secの各加熱量における密度変化をまとめたものである。これらの図より可視化できているのは約2 mg/cm³以下の密度変化の領域であることが分かる。次に、現象について議論を行うが、このように密度で整理したものでは直感的に分かりづらいと考える。そこで、ここでの密度変化が全て温度変化に起因するものと仮定し、整理しなおしたものをFig. 9に示す。ここでは空気を単成分流体として取り扱い、干渉縞1間隔あたりの温度変化量 δT は、次の式を用いて求めた。

Fig. 8 Spatial distribution of corrected $\Delta\rho$.

$$\delta T = \lambda / [(1 - n) \cdot B \cdot L] \quad (2)$$

ここで B は熱膨張係数を表す。多成分系の流体である空気の、特に MC point 近傍で、このような取り扱いを行うことは本来、不適当である。その理由については後の章で詳しく述べるが、ここでは説明のため、あえてこの図を使用させて頂く。なお、ここで

の温度変化量 ΔT はあくまで便宜的なものであることから、図中ではこれを疑似 ΔT と表す。また、疑似 ΔT の y 軸に対する巨視的な傾きのことを以後、疑似温度勾配と呼ぶ。まず、Fig. 9a~9c に示した $q = 0.34$ W/cm² の結果を横断的に見ると、時間の経過と共に疑似温度勾配（密度勾配）が大きくなって行く様子が伺える。この大きな疑似温度勾配（密度勾配）の

Fig. 9 Spatial distribution of provisional ΔT . The provisional ΔT is calculated from the density change shown in Fig. 8. The effect of concentration is ignored.

形成は多成分流体で現れる熱・物質移動現象, Soret 効果⁹⁾によると考えられる. この効果については後の章で詳しく触れる. 次に, $q = 0.48 \text{ W/cm}^2$ の結果を見ると, やはり疑似温度勾配 (密度勾配) が時間の経過と共に大きくなって行くが, $\Delta t = 30 \text{ sec}$ においてその勾配の発達, やや抑制されてくることに気付く. 更に大きな加熱を行った, $q = 0.72 \text{ W/cm}^2$ の結果を見ると, これまでとは明らかに様子が異なり, $\Delta t = 20 \text{ sec}$ で既に疑似温度勾配 (密度勾配) の発達が抑えられ, 一様な温度分布 (密度分布) を示す領域が現れる. この一様な温度分布 (密度分布) の形成はピストン効果の特徴をよく表している. 空気も圧縮性流体であることからピストン効果による熱輸送は行われると考えられる. Fig. 9c を見ると, 熱流束値 $q = 0.34 \text{ W/cm}^2$ の時は大きな疑似温度勾配 (密度勾配) が形成されているだけであるが, 熱流束値が増加するに従いこの勾配が抑制され, 一様な温度分布 (密度分布) を示す領域が現れてくるのが分かる. つまり, 熱流束値が小さい時は Soret 効果の特徴しか見えていないが, 熱流束値が大きくなるに従いピストン効果の特徴が現れて来ることが分かる. 更に研究を進める必要があるが, 熱流束値が小さい場合においても, 加熱時間を更に延ばすとピストン効果の特徴が現れる可能性が考えられる. つまり, 熱量が支配因子である可能性がある. しかし, その確認を行うには, 背景の状態変化をなるべく抑えた実験を行う必要がある. 今後, 実験セル内の温度・圧力制御について検討する必要があると考える.

次に, Fig. 9a, 9b において疑似温度変化量が若干マイナス側に振れている所があるが, これは背景の状態変化量を差し引く本解析方法に起因する誤差である. 単成分流体の窒素では同様の解析を行ってもこのような誤差は認められなかったが, 多成分系の空気の場合は Soret 効果を伴うためこのような誤差が生じたと考える.

3. 2 Soret 効果の発現とそれに伴う問題

Soret 効果とは温度勾配のために系内に濃度勾配が生ずる現象で, 電解質溶液中や極地方の海中の塩分濃度分布の形成¹⁰⁾など, 主に非圧縮性の多成分流体中で見られる現象である. しかし, 文献を調査した結果, この効果は圧縮性の多成分流体中においても現れることが分かった¹¹⁾. 質量流束 J_1 があるとき 2 成分系では, 濃度勾配と温度勾配は以下の式で関係

づけられる.

$$J_1 = -D_{12} \frac{M_1 \rho}{M} \left(\text{grad} \cdot x_1 - \frac{\alpha x_1 x_2}{T} \text{grad} \cdot T \right) \quad (3)$$

ここで, D_{12} は相対的拡散係数, M_1 は成分 1 の分子質量, M は平均分子質量, また, x_1, x_2 は成分 1, 2 のモル分率を表す. そして, α/T が温度勾配と濃度勾配を関係づける Soret 係数である. この α の値は臨界点において無限大に発散する性質を持ち, このことは実験的にも確かめられている¹¹⁾. つまり, 臨界点や MC point 近傍では, ごく微小な温度差で大きな濃度勾配が生じることを意味する. 濃度の変化は密度に影響を与える. レーザーホログラフィー干渉計は光学的に密度変化を捉える計測法である. 単成分系流体に関しては, 密度と温度に一義的な関係が成り立つことから式(2)を用いて温度変化を読み取ることができる. しかし, 多成分系の流体の場合, 密度変化は温度変化のみならず濃度の変化によっても生じ, また, MC point 近傍では温度変化に対する濃度変化が特に顕著に現れる. よって, 温度変化による密度の変化分と, 濃度変化に起因する密度の変化分を分離する別の計測方法が必要になると考える.

次に, 同様の問題から数値解析を行うにあたって多成分系の方程式を取り扱わなければならないことが分かる. ただし, 最も単純な窒素と酸素の組み合わせを考えても, 低温, 且つ, 高圧条件下での拡散係数の値や Soret 係数の値は全く不明で, 多くの基礎データを実験的に収集する必要がある. 本研究を進めることにより, 多成分系の流体を取り扱う際の注意点を明確にすることができた.

4. ま と め

レーザーホログラフィー干渉計を用いて, 超臨界空気, MC point 近傍の熱・物質移動現象に関する調査を行った. 自然対流の発生を抑制するため, 実験セルの天井部から加熱を行い, そこで現れる諸現象の可視化を試みた. これにより, 密度変化の詳細を広い実験空間にわたり捉えることができた. その結果, ピストン効果, 及び Soret 効果を捉えることに成功した. 空気も圧縮性流体であることからピストン効果が現れることが分かった. ピストン効果の発現は熱量が支配因子となっている可能性が考えられるが, その確認には更なる研究が必要である. 本

研究により，多成分系流体を取り扱う際の問題点・注意点を明確にすることができた。

なお，本研究は文部科学省 科学研究費補助金 若手研究(B)の補助により進められたことをここに記すと共に，研究遂行にあたり多くの助言を与えて下さいました筑波大学の村上正秀教授に対し，この場を借り深く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) A. Nakano, M. Shiraishi, M. Nishio, F. Takemura and M. Murakami : Adv. Cryog. Eng. **43B** (1998) 1297
- 2) 中納暁洋, 白石正夫, 染矢聡, 西尾匡弘, 飯田光人, 村上正秀 : 低温工学 **35** (2000) 79
- 3) 中納暁洋, 白石正夫, 村上正秀 : 低温工学 **35** (2000) 458
- 4) A. Nakano, M. Shiraishi and M. Murakami : Cryogenics **41** (2001) 429
- 5) 中納暁洋, 白石正夫 : 低温工学 **37** (2002) 265
- 6) NIST Database 72 "NIST-AIRPROPS Ver. 1.0"
- 7) A. Onuki, H. Hao and R. A. Ferrell : Phys. Rev. **A41** (1990) 2256
- 8) T. Maekawa, K. Ishii : Thermal Science and Eng. (The Heat Transfer Soc. of Japan) **5** (1997) 15
- 9) D. D. Fitts 著, 藤田 博, 小島陽之助訳 : 非平衡の熱力学 東京化学同人 (1968)
- 10) J. S. Turner : Buoyancy Effects in Fluids Cambridge University Press (1973)
- 11) W. M. Rutherford and J. G. Roof : J. Phys. Chem. **63** (1959) 1506