MAXCONDENTHERM POINT 近傍における超臨界空気中の熱輸送現象に関する可視化実験

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)

(2002 年 4 月 9 日受理)

Visualization Study of Heat Transport Phenomenon in Supercritical Air near the Maxcondentherm Point

Akihiro NAKANO and Masao SHIRAISHI

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

(Received April 9, 2002)

Synopsis: This paper describes the results of a visualization study of the phase transition process and heat transport phenomenon in supercritical air near the maxcondentherm point. The phase transition from the vapor/liquid equilibrium state to the supercritical state is observed by the use of a shadowgraph technique. On the other hand, the heat transport phenomenon in supercritical air is investigated by the use of a laser holographic interferometer. The initial temperature gradient, which suppresses the generation of convection, is made in the experiment, and heat is applied in step functions from the planar heater. We can successfully observe the heat transport phenomenon in supercritical air, and the experimental results are compared with that of supercritical nitrogen. We report the difference of the heat transport phenomenon between the supercritical air and the supercritical nitrogen.

Keywords: supercritical fluids, air, nitrogen, phase transition, piston effect

1. はじめに

産業革命以来, エネルギー資源の変遷を見ると石炭から石油, そして天然ガスへと確実に含有炭素数の少ない資源へとシフトしてきている。火力発電用燃料に占める天然ガスの割合は現在, 石油にとって変わる勢いで増加している。灯油, ガソリン, ブタン, プロパンはいずれも石油系燃料であるが, 含有炭素数が少なくなるほど沸点は低くなる。天然ガスの主成分であるメタンの沸点は 111.65 K (約-161.5℃)と極低温域に入る。将来的には更に低沸点の炭素を含まない水素の

時代が到来すると予想するが, 少なくとも今世紀の前半はメタンが主なエネルギー源になると考える。天然ガスはこれまで東南アジアや中東から液化天然ガス(LNG)のかたちで輸入され, 消費地において気化されたものが利用されてきた。現在, LNG の気化は主に海水との熱交換によって行われ, LNG の持つ冷熱エネルギーの大部分は海洋に廃棄されている。今後の LNG 取扱量の大幅な増加を考慮すると, この冷熱エネルギーの回収・有効利用が強く望まれる。そこで我々は冷熱エネルギーの回収媒体として, 世界中で入手可能で環境への影響が全くない空気に着目した。特

に流体の臨界点で熱伝達率が增大する^{1,2)}ことに注目し、効率的な LNG の気化、及び冷熱利用による液化空気製造を行うシステムの開発に資する基礎的研究として、空気の Maxcondentherm Point³⁾ (MC Point) 近傍における熱輸送現象について調査した。MC Point 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点である。空気の MC Point は 132.617 K, 3.78502 MPa と温度は大気圧下におけるメタンの沸点に近く、一方、圧力は水の臨界圧に比べると格段に低く取り扱いが容易である。LNG との熱交換後の空気の状態を MC Point 近傍の超臨界状態に設定すれば、液化についてはその圧力とジュール・トムソン効果を利用して簡単に行うことができる。これにより、LNG 冷熱の貯蔵・利用が可能となる。しかし、多成分系の流体である空気の MC Point 近傍での熱輸送現象の詳細についてはあまり調べられていない。ここでは空気 MC Point 近傍の、特に超臨界域における熱輸送現象の調査を主な目的とし、シャドウグラフ法、及びレーザーホログラフィー干渉計を用いて可視化実験を行った。実験で得られた画像データから定量的な温度解析を行い、単成分系の超臨界窒素との差異を比較検討した結果について報告する。

2. 空気について

空気は主に窒素と酸素で構成される多成分系の流体である。その成分比は窒素 78.082 %, 酸素 20.948 %,

Fig. 1 Phase diagram of air, nitrogen and oxygen. ● : Triple point ; ○ : Critical point ; Boil. : Boiling curve of air ; Cond. : Condensation curve of air.

アルゴン 0.932 %で、残りは ppm オーダーの二酸化炭素、ネオン、一酸化炭素、ヘリウム等である。空気中に含まれる窒素や酸素の成分比がほぼ一定であるためか、多成分系の流体にも関わらず理科年表や化学便覧でも第 4 版までは空気の臨界点が記述されている。しかし、厳密に言えば空気の成分比は一定でないため臨界点は規定できない。同様のことが MC Point にも当てはまるが、工学的議論を行う上でそこまでの厳密性にこだわる必要はないと考える。なお、NIST-AIRPROPS³⁾に示されている MC Point の温度と圧力はそれら文献に記述されている臨界温度、臨界圧力とほぼ同じである。Fig. 1 に空気と、その主成分である窒素と酸素の相図を示す。空気との違いを明確にするため、図中、窒素を細線で、酸素を太線で示す。また、参考のためアルゴンの三重点と臨界点をそれぞれ▲, △で示す。ここで、窒素の臨界温度、臨界圧力は 126.19 K, 3.3978 MPa, 酸素の臨界温度、臨界圧力は 154.58 K, 5.043 MPa, アルゴンの臨界温度、臨界圧力は 150.86 K, 4.9058 MPa である⁴⁾。酸素と窒素、及びアルゴンの関係は非常に特殊な入りの構造になっていることが分かる⁵⁾。本研究では図中★で示す空気の MC Point 近傍における熱輸送現象について調べた。

3. 実験装置

実験セルは Fig. 2 に示すような直方体で幅 16 mm,

Fig. 2 Schematic of experimental cell.

高さ 38 mm, 奥行き 65 mm という仕様である。実験セル底部に加熱のための平板ヒーターを設け、また、セル底部と上部に内部温度計測用の Cernox 抵抗温度計 (RTD1, RTD2) を設置した。シャドウグラフ法による相変化の観察では、光源に出力 75 mW の He-Ne レーザーを用いた。また、熱現象の可視化に用いたレーザーホログラフィー干渉計においても同じレーザーを使用した。ここでは二光路二重露光透過型、無限干渉縞法を採用し実験を行った。実験手順、光学系の配置等については、これまで報告してきた超臨界窒素の実験装置と同じであるので詳細については参考文献を参照されたい^{6~10)}。

4. 実験結果と考察

4.1 シャドウグラフ法による相変化の観察

空気の気液二相共存状態から超臨界状態への遷移過程を、シャドウグラフ法を用いて撮影した結果を Fig. 3 に示す。内部圧力、及び内部温度は周囲からの熱伝導と熱輻射で上昇させた。よって、ここでは平板ヒ-

Fig. 3 Phase transition of air from vapor/liquid equilibrium state to supercritical state.

ターからの加熱は行っていない。内部圧力は 3.4 MPa から 4.1 MPa まで変化させている。この図から、内部の状態が MC Point に近づくにつれ、気液界面が厚みを帯び、そこに達すると強い光の散乱のため厚みを帯びた該当部分が黒くなっていることが分かる。更に内部圧力が高くなると厚みを帯びた界面の輪郭が不鮮明になり、最後に視野全体が一樣な単相の超臨界状態に移行することが分かる。この一連のプロセスは単成分流体の相変化と極似している^{6,9)}。この実験から内部圧力が約 4 MPa 以上になると光が散乱を受けず透過することが分かった。よって、レーザーホログラフィー干渉計による可視化実験はこの圧力以上の領域で実施した。なお、以前本会誌上で報告した、参考文献 6), Fig.4 の窒素の相変化を示した 2 列目の画像の並びが左右反対となっていることをこの場を借り訂正する。

4.2 レーザーホログラフィー干渉計による可視化実験

実験セル底部から加熱を行った場合、自然対流が発生する。なお、臨界点近傍における超臨界流体中での自然対流の発生は Adiabatic Temperature Gradient (ATG) criterion に従う¹¹⁾。自然対流中では密度の揺らぎが大きく、本実験セルのように比較的長い光路長を持つと、その影響が積分され干渉縞を捉えることができなくなる。よって、本実験では自然対流の影響をなるべく抑えるため、予め Fig. 4 中の実線で示すような

Fig. 4 Schematic of temperature distribution before and after heating.

温度勾配を与えた。これにより密度成層が形成されるため、加熱により点線で示した温度分布に移行しても自然対流は一点鎖線の位置で抑制される。従って、一点鎖線より上方ではホログラフィー干渉計で干渉縞を捉えることが可能となる。この干渉縞を解析することで図中実線で示した温度分布と、加熱後の点線で示した温度分布との温度差 ΔT の空間分布を定量的に求めることができる。実験で得られる干渉縞1間隔あたりの温度変化量 δT は次のように表される。

$$\delta T = \lambda / [(1 - n)BL] \quad (1)$$

Fig. 5 Images of the infinite interferogram of the supercritical air when a heat flux of $q = 0.0102$ W/cm² is added from the planar heater set at the bottom.

Fig. 6 Spatial distribution of ΔT on the center line of the image of the infinite interferogram.
(a) Corresponds to the data shown in Fig. 5a.
(b) Corresponds to the data shown in Fig. 5b.
(c) Corresponds to the data shown in Fig. 5c.

ここで、 λ はレーザー波長、 n は光の屈折率、 L は実験セルの光路長、 B は熱膨張係数を表す。解析にあたり、超臨界空気の MC Point 近傍での屈折率 n は常温、大気圧下におけるガスの密度と屈折率から計算し⁶⁾、 $n = 1.072$ とした。また、 B は NIST-AIRPROPS³⁾を使用し求めた。なお、厳密には Fig. 4 に示すように実験セル上部の温度も時間の経過と共に若干変化するが、ここではそこでの温度変化は無いと仮定し解析を行った。次に空気で得られた実験結果を示す。

Fig. 5 に平板ヒーターから熱流束 $q = 0.0102$ W/cm² と比較的小さな加熱を行った時の超臨界空気得られ

Fig. 7 Images of the infinite interferogram of the supercritical air when a heat flux of $q = 0.0377$ W/cm² is added from the planar heater set at the bottom.

Fig. 8 Spatial distribution of ΔT on the center line of the image of the infinite interferogram.
(a) Corresponds to the data shown in Fig. 7a.
(b) Corresponds to the data shown in Fig. 7b.
(c) Corresponds to the data shown in Fig. 7c.

Fig. 9 Enlarged figure of Fig. 8c. The maximum value of ΔT in the x-axis is 50 mK.

たホログラフィー写真を示す。Fig. 5a~c は加熱 10 sec, 20 sec, 30 sec 後の様子を示したもので Δt は加熱時間を表す。P, T_{RTD1} , T_{RTD2} は加熱直前の内部圧力、実験セル底部、及び上部の温度である。実験セル上下の温度から約 2 K の温度差が付いていることが分かる。次に、これら写真より、自然対流が発生している実験セル下部では干涉縞を捉えることができていないが、その上方では干涉縞を捉えていることが分かる。なお、自然対流が発生している領域で影が認められるが、これは光学系の問題から生じたもので物理現象に起因するものではない。また、干涉縞が現れている領域が解析の対象であるため、この影が解析上問題となることはない。Fig. 6 は Fig. 5 に示した画像の中心軸上の温度変化をそれぞれ解析した結果である。自然対流の発生により干涉縞を得ることができなかった領域は斜線で示してある。ここで示す解析結果は、実験セル内において加熱直前に形成された温度分布から変化した温度の変化量を表している。つまり加熱により生じた温度変化量の鉛直方向の空間分布を示しているのであり、加熱後の実験セル内の温度分布を示しているのではないことを強調しておく。なお、解析結果から加熱後の温度分布を得るためには加熱直前の実験セル内の詳細な温度分布の情報が必要となる。ここでは加熱による熱輸送現象の調査が主目的であるため、実験セル内の温度分布を求めることに重点は置いていない。図より、Fig. 6a に示された温度勾配が加熱時間の経過と共に Fig. 6b, Fig. 6c のように大きくなって行くことが分かる。レーザーホログラフィー干涉計は、ここで用いた温度計では捉えることができない 100 mK 以下の温度変化の様子を詳細に捉えている。

Fig. 7 は熱流束 $q = 0.0377 \text{ W/cm}^2$ の加熱を行った時の実験結果である。Fig. 7a~c は加熱後 10 sec, 20 sec, 30 sec のホログラフィー写真をそれぞれ示す。先程の

Fig. 10 Images of the infinite interferogram of the supercritical nitrogen when a heat flux of $q = 0.0372 \text{ W/cm}^2$ is added from the planar heater set at the bottom.

Fig. 11 Spatial distribution of ΔT on the center line of the image of the infinite interferogram.
(a) Corresponds to the data shown in Fig. 10a.
(b) Corresponds to the data shown in Fig. 10b.
(c) Corresponds to the data shown in Fig. 10c.

例に比べ、約 4 倍弱の加熱を行っていることから自然対流の発生域が広がっていることが分かる。Fig. 8 はこの時の解析結果で、やはり Fig. 8a で見られる温度勾配が加熱時間の経過と共に大きくなっていることが分かる。Fig. 9 は Fig. 8c で示した加熱後 30 sec の解析結果を拡大したもので、横軸 ΔT の最大値を 50 mK として示したものである。天井板近傍で急峻な温度勾配が形成されており、実験セル上方の一部で一様な温度分布を示す領域が形成されていることが分かる。

次に、比較のため、ほぼ同程度の熱流束 $q = 0.0372 \text{ W/cm}^2$ を加えた時の超臨界窒素の場合の実験結果を

Fig. 10 に示す. この場合, 実験セルの高さが 40 mm と 2 mm 程高くなっている. Fig. 10a~c は加熱 10 sec, 20 sec, 30 sec 後のホログラフィー写真であり, Fig. 11 は横軸 ΔT の最大値を 50 mK とした解析結果を表す. 自然対流の影響がない領域で当初, 温度勾配が形成されているが, 空気の場合と異なり加熱時間の経過と共に全体的に様な温度分布へと変化していることが分かる. また, 天井板付近で急峻な温度勾配が形成されている. これはピストン効果の典型的な温度分布を示している. ピストン効果とは臨界点近傍における流体の高圧縮性と低熱拡散性から現れる熱が音速で伝わる現象^{12,13)}である. Fig. 9 に示した超臨界空気の解析結果の場合においても天井板近傍に急峻な温度勾配が形成されており, また, 実験セルの上方の一部において様な温度分布を示す領域が認められた. これはピストン効果による熱輸送の存在を示唆している. 次に, 空気の場合, 当初形成された温度勾配が加熱時間の経過と共に大きくなり, 窒素の場合と異なる特徴を持つことが分かる. これは一見, 熱伝導による熱の移動のように見える. しかし, Fig. 7c に対応する (内部圧力 4.35 MPa, 平均温度 138.63 K) 超臨界空気の熱伝導率が 32.76 mW/m $\cdot$ K であるのに対し, Fig. 10c に対応する (平均温度 128.78 K, 内部圧力 3.825 MPa) 超臨界窒素のそれは 54.49 mW/m $\cdot$ K と, 超臨界空気の約 1.7 倍程度であり, 実験結果に示された差異を生じさせるとは考えづらい. ただし, MC Point や臨界点近くの熱輸送に対しては熱伝導率のみならず比熱や密度などの熱物理学量が大きく影響するのに加え, 単成分系の窒素と多成分系の空気では温度変化や圧力変化に対するそれら熱物理学量の変化の仕方が異なる. 本実験で明らかとなった窒素と空気の熱輸送特性の違いについては, 今後, 実験に加え数値解析を試みることでにより更に詰めて行く予定である.

5. まとめ

シャドウグラフ法を用いて多成分系の空気の気液二相共存状態から超臨界状態への相変化を捉えることができたと共に, 今回初めて Maxcondentherm Point 近傍における超臨界空気中の熱輸送現象を, レーザーホログラフィー干渉計を用いて可視化することに成功した. まず, 空気の気液二相共存状態から超臨界状態への相

変化は気液界面近傍から始まり, 単成分系の流体と同様のプロセスで相変化を起こすことが分かった. 次に, 実験セル底部に設置した平板ヒーターから加熱を行いレーザーホログラフィー干渉計による可視化実験を行った結果, 単成分系の窒素とは異なる温度勾配の発達を確認することができた. また, 多成分系の超臨界空気でもピストン効果の存在を示唆する実験結果を得た. 空気も圧縮性の流体であることからピストン効果による熱輸送は存在すると考えられるが, これを含め窒素との差異については今後, 更に詳しく調べて行く予定である.

なお, 本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深く感謝の意を表します.

参 考 文 献

- 1) 伝熱工学資料第 4 版, 日本機械学会(1986) 89
- 2) 荒木秀文, 千野耕一, 塚本守昭: 日本機械学会第 75 期通常総会講演論文集(III)(1998) 425
- 3) NIST Database 72 "NIST-AIRPROPS Ver. 1.0"
- 4) CRYODATA Thermophysical Properties Software Library "GASPACK Ver. 3.2"
- 5) 佐藤明男: 応用物理 **65** (1996) 410
- 6) 中納曉洋, 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
- 7) 中納曉洋, 白石正夫, 村上正秀: 低温工学 **35** (2000) 458
- 8) A. Nakano, S. Someya, M. Shiraishi, M. Nishio, T. Iida and M. Murakami: Heat Transfer Science and Technology 2000 (2000) 739
- 9) A. Nakano, M. Shiraishi, M. Nishio, S. Someya, T. Iida and M. Murakami: Adv. Cryog. Eng **45B** (2000) 1245
- 10) A. Nakano, M. Shiraishi and M. Murakami: Cryogenics **41** (2001) 429
- 11) A. B. Kogan, D. Murphy and H. Meyer: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4635
- 12) A. Onuki, H. Hao and R.A. Ferrell: Phys. Rev. A **41** (1990) 2256
- 13) K. Ishii, T. Maekawa, H. Azuma, S. Yoshihara and M. Onishi: Appl. Phys. **72** (1998) 16