

# 磁気浮遊天秤を用いた超臨界水中における無機化合物の溶解度測定装置の開発

日大生産工(院) ○仲村 恵一郎

日大総研大学院 佐藤 敏幸

日大生産工 陶 究・辻 智也・日秋 俊彦

## 1. 緒論

超臨界水 (22.1MPa, 647.2K 以上の水) は温度と圧力を操作変数として密度、誘電率、イオン積といった溶媒物性を大幅に制御することができる。近年、このような特性を利用して、金属酸化物のナノ粒子合成、バイオマス資源の有用化学物質への変換、難分解性有害有機物の超臨界水酸化による完全酸化分解<sup>1)</sup>といった水を溶媒とした新規な種々のプロセスが提案されている。これら反応の機構、更には装置の腐食挙動の理解のために金属酸化物などの無機化合物の溶解度データは不可欠である。

本研究では磁気浮遊天秤を用いた超臨界水中における無機化合物の溶解度測定手法の確立を目的とした測定装置の開発および磁気浮遊天秤の測定精度について検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

測定装置の概略図を図1に示す。測定装置は主に送液部、予熱部、測定セル、重量測定部、圧力制御部、溶液回収部から構成される。実験は、まず、溶液を所定温度まで加熱後、測定セル内に流量 0.1ml/min で導入する。その後、セル内に静置したサンプルを溶解したサンプル溶液を冷却、減圧後に回収する。この間のサンプルの重量変化を磁気浮遊天秤により測定し、温度、圧力とともに PC で記録する。

磁気浮遊天秤部は、電磁石、永久磁石部、位置センサーコア、サンプル連結機構、制御ユニット、電子天秤部で構成されている。電子天秤の底の鉤から下げた電磁石が制御ユニットにより永久磁石部を浮遊状態に保ち、さらに制御ユニットは永久磁石部と電磁石との距離が一定になるように制御する。これによりセル内部のサンプル測定部とセル外部に設置された電子天秤に非接触の状態、サンプルの重量変化が測定可能となる。したがって、電子天秤部が測定セル内の温度、圧力、流体にほとんど影響されない。測定セルの耐温、耐圧は 773.2K、50.0MPa である。また、体積・重量が既知で測

定温度・圧力域で体積変化のほとんど無視できる流体密度測定用のシンカーを備え付けている。

次に磁気浮遊天秤における重量測定の概略を図2に示す。重量測定は3段階の工程を経て、制御ユニットにより自動的に行われる。まず永久磁石部とサンプル部との連結が行われていない状態でゼロ点補正をする。その後、永久磁石部をサンプル部と連結させ浮遊状態とし、サンプル部の重量を測定する。また、流体密度を測定するためにサンプル部の重量測定中にシンカーを持ち上げ、サンプル部とシンカーの総重量を測定し、式(1)を用いて流体密度を算出する<sup>2)</sup>。

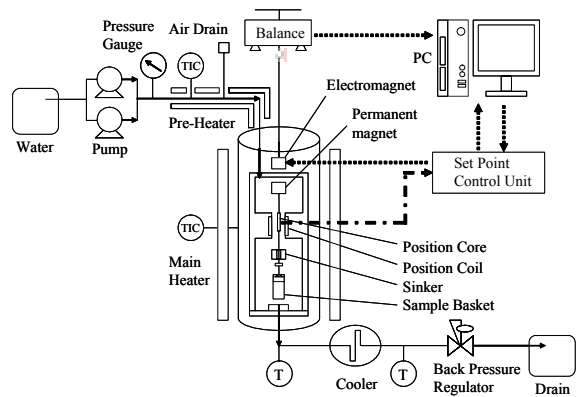


図1. 磁気浮遊天秤測定装置の概略図

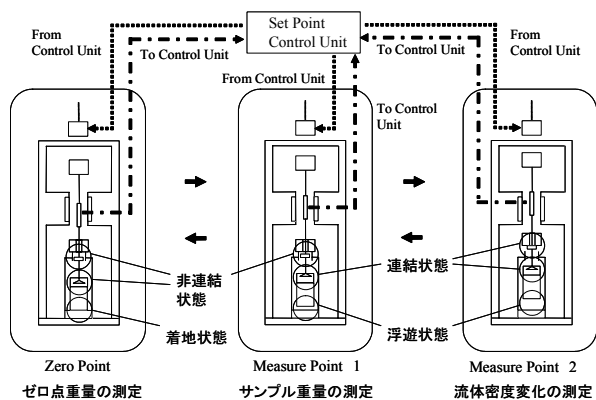


図2. 磁気浮遊天秤による重量測定の概略図

Development of Apparatus for Solubility Measurement in Supercritical Water  
with A Magnetic Suspension Balance

Keiichiro NAKAMURA, Toshiyuki SATO, Kiwamu SUE, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI

$$\rho_{FL} = \frac{m_{SK}^{\circ} - m_{SK}}{V_{SK}} \quad (1)$$

$\rho_{FL}$  [g/cm<sup>3</sup>] は流体密度を、 $m_{SK}^{\circ}$  [g]、 $m_{SK}$  [g] はそれぞれ大気中および流体中におけるシンカーとサンプル部の重量を、 $V_{SK}$  [cm<sup>3</sup>] はシンカーとサンプル部の体積を示す。

測定系として最初は超臨界水中でも文献値の比較的豊富な石英 (SiO<sub>2</sub>) を用いる予定である。今回の測定では、超純水のみで測定条件を変えて磁気浮遊天秤を用いて重量の測定精度の検討を行い、その結果を用いて、超臨界水中での石英溶解度の測定精度について評価した。

### 3. 結果と検討

まず 300.1±0.4K、0.11±0.01MPa および 298.9K±0.6K、29.8±0.1MPa における重量の経時変化を図3と図4にそれぞれ示す。常圧、高圧ともに測定重量の変動が±1mg以内で長時間安定していることを確認できた。超臨界水中における石英の溶解度は文献<sup>3)</sup>によると 34.5MPa、673.15K、0.47g/cm<sup>3</sup> においては 0.69 g/kg-H<sub>2</sub>O である。本実験の測定セルの内容積 79cm<sup>3</sup> 中での飽和溶解量は 25.6mg となるため±1mgの重量変動を高温高圧条件において維持できると仮定すると飽和溶解度に対して 3.9%の誤差に相当する。また 300.1±0.4K、0.11±0.01MPa における流体密度は±1mgの誤差を考慮すると 0.9969±0.0004g/cm<sup>3</sup> となり文献 0.9967<sup>4)</sup> とほぼ一致する。よって、高温下で常温と同程度に温度、圧力、重量測定時の変動を制御できれば、溶解度と流体密度は十分測定可能と考える。

次に 570.5±3.2K、19.8±0.2MPa における重量の経時変化を図5に示す。測定重量の変動は±2mg以内と常温時より大きくなった。これは、現在の装置では、測定セル内に上部から流入する流体温度と測定セル内の流体温度に温度差があり、測定セル内で対流が起きたことに起因していると考えている。そのため、現在、予熱部分に関して新たに配管およびヒーター等を作製し測定精度の改善を試みている。

### 4. 引用文献

- 1) M.S. Khan, S.N. Rogak, J. Supercrit. Fluids 30 (2004) 359–373.
- 2) A. Tegetmeier, D. Dittmar, A. Fredenhagen, R. Eggers, Chem. Eng. Proc., 39 (2000) 399–405.
- 3) K. Sue, T. Mizutani, T. Usami, K. Arai, H. Kasai, H. Nakanishi, J. Supercrit. Fluids 30 (2004) 281–285.

4) 化学便覧基礎編Ⅱ P3

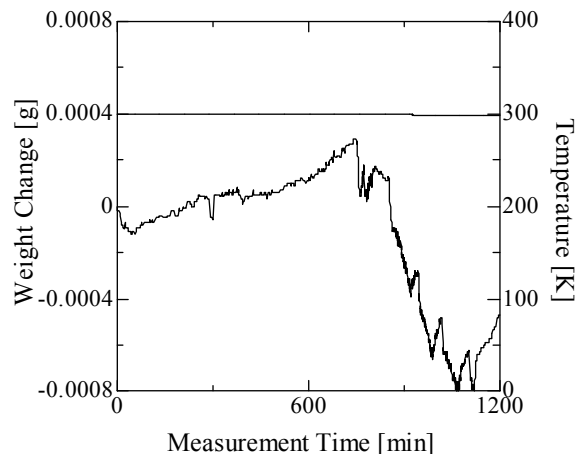


図3. 300.1K、0.11MPaにおける重量の経時変化

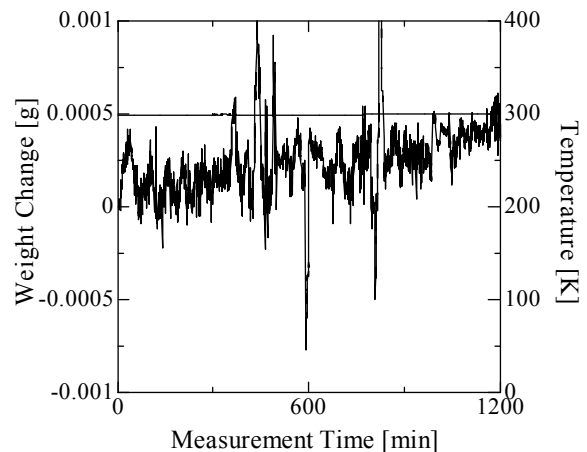


図4. 298.9K、29.8MPaにおける重量の経時変化

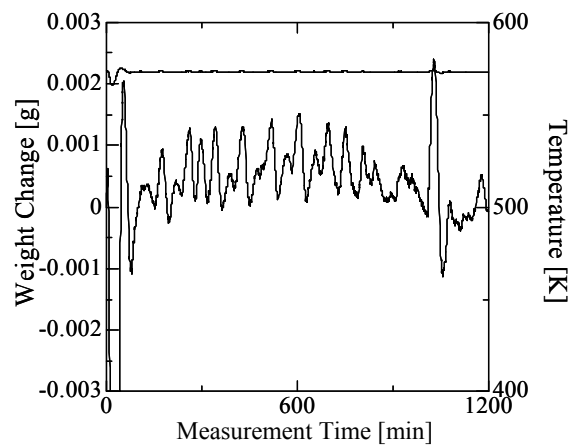


図5. 570.3K、19.8MPaにおける重量の経時変化