磁気浮遊天秤を用いた高温高圧水溶液の密度測定装置の開発と評価

日大生産工(院) ○戸塚久美子, 産総研 陶究・竹林良浩・依田智・古屋武 日大総研大学院 中村暁子, 日大生産工(研究員) 佐藤敏幸, 日大生産工 辻智也・日秋俊彦

【緒言】高温高圧水は,温度圧力操作により誘 電率やイオン積などの溶媒物性を大幅に変化 させることができる。そのため,化学プロセス における環境調和型溶媒として注目されてい る。この実用化には,高温高圧水溶液の物性デ ータが必要であり,特に密度は基本となる物 性である。しかし,高温高圧という過酷条件の ために測定装置開発は困難で,密度データの 報告例は少ないのが現状である。そのため,既 存の測定法の改良を進めるとともに、新たな測 定法の開発が不可欠である。

本研究では、密度測定法として、磁気浮遊天 秤を用いた浮力法に着目した。磁気浮遊天秤は、 外部に設置した天秤により流体中のシンカー 重量を測定するシステムである。特徴は、密度 に加えて溶解度や吸着量の測定が可能な点に ある。そこで、測定装置を新たに開発し、純水 の密度測定を行った。純水の密度測定結果に基 づいて、開発した装置の測定精度について検 討したので結果を報告する。

【実験】図1に磁気浮遊天秤装置の概略を,図2 に測定セル部の詳細を示す。測定セルおよびシ ンカーの材質は HAYNES 242 合金, 耐温・耐圧 は773 K・50 MPa である。セル内容積は, 対流 や温度分布を低減させるため, 従来装置の79 から50 cm³に縮小させた。また, シンカー体積 は, 浮力の効果を向上させるため, 1.57 から 2.63 cm³まで増加させた。セル内の温度制御は, 従来は1台のヒータでセル下部の1箇所の温度 を制御していたのに対し、セル上下に2台のヒ ータを設置し、それぞれせる上下2箇所の温度 を制御する構造とした。これによりセル内温度 差を0.1 K 以内に制御可能となった。測定は流 通式で、流量0.5 cm³/min で送液した純水を予 熱器で所定温度まで加熱後、測定セル内に導 入させ、セル通過後、冷却、減圧した。測定時 は、電子天秤の底から下げた電磁石に流す電 流を制御することで、セル内の永久磁石およ び連結したシンカーを持ち上げ、浮遊状態と する。この間のシンカー重量を電子天秤により 測定した。



Development of the Density Measurements Apparatus with Magnetic Suspension Balance for of High-Temperature and High-Pressure Aqueous Solutions. Totsuka KUMIKO, Kiwamu SUE, Yoshihiro TAKEBAYASHI, Satoshi YODA, Takeshi FURUYA,

Akiko KAWAI-NAKAMURA, Toshiyuki SATO, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

密度 ρ [g/cm³]は、測定したシンカー重量m e用いて $\rho = (m_0 - m)/V_s$ の関係から算出した。こ こで m_0 は真空中のシンカー重量、 V_s はシンカ ー体積を示す。測定温度、圧力は 303~773 K, 25 および 50 MPa、測定時の温度、圧力、重量 の安定性はそれぞれ±0.1 K、±0.08 MPa、± 80 mg 以内であった。

【結果と考察】密度の算出精度に影響する因子 として、シンカー体積および真空中のシンカ ー重量について検討した。シンカー体積は温度 圧力依存性を示すため、測定温度圧力条件に おいて以下の式で補正した値を用いた。

$$V_{S}(T,P) = V_{S}(T_{0},P_{0}) \left[1 + 3 \cdot \frac{\Delta l}{l(T_{0})} - 3 \cdot \frac{1 - 2\nu(T)}{E(T)} \cdot \Delta P \right]$$
(1)

ここで V_S (T₀, P₀)は T₀=303 K, P₀=0.1 MPa にお けるシンカー体積, Δl , E および ν はそれぞれ シンカー材質である HAYNES 242 合金の線膨 張係数¹⁾, ヤング率¹⁾, ポアソン比¹⁾, Δ*P* は密 度測定時の圧力 $P \ge P_0$ の圧力差である。また、 真空中のシンカー重量 moは温度によらず一定 値となるが,実測値は温度上昇にともない見か け上、増加した。これは、センサー類において 電気信号に変換する際に生じる僅かな温度依 存性などの要因を包括したものと考える。その ため、密度は、真空条件において実測した mo の値の温度依存性を考慮して算出した。装置の 開発および,密度の算出精度に影響する因子 について検討した後,再度,純水の密度測定を 行った。図3に純水の密度の測定値 pexp と文献 値²⁾ ρ_{lit}の比較を示す。図より測定値と文献値 が良好に一致していることがわかる。次に、図 4に測定値と文献値との差を示す。装置開発後 に測定した全密度範囲で,測定誤差は縮小し た。380 ℃, 25 MPa, 0.446 g/cm³ の条件で, 文献 値との差は0.0275 g/cm³であり最大値を示した。 従来装置では同条件での文献値との差が 0.2389 g/cm³ であることを考慮すると、開発し た装置により劇的に測定精度が向上したこと がわかる。また、この図から、臨界密度(0.322

g/cm³)近傍を除く条件では、文献値との差 0.01 g/cm³以下で密度測定が可能であることがわか る。臨界密度近傍での密度測定精度のさらなる 向上には、セル内温度の測定精度の向上と温 度分布の低減が重要と考えている。



図4 密度 ρ の測定値と文献値¹⁾との差

【謝辞】本研究は文部科学省学術フロンティア 推進事業および原子力安全・保安院高経年化対 策事業の支援により遂行できました。ここに感 謝いたします。

【引用文献】1) HAYNES[®] 242[®] alloy Information, http://www.haynesintl.com/242HaynesAlloy.htm 2) W. Wagner, A. Purss, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 31, 387(2002).