

磁気浮遊天秤を用いた超臨界水中における
流体密度および溶質溶解度の同時測定装置の開発

日大生産工(院)○仲村恵一郎 日大生産工 陶究, 辻智也, 日秋俊彦
日大総研大学院(院) 佐藤敏幸, 日大総研大学院 中村暁子
東北大院 渡辺豊, 原信義, 小川和洋

【緒論】近年、超臨界水を含む高温高压水の特性を最大限引き出した環境調和型の新規化学プロセスが数多く提案されている。これらプロセスの実用化には、高温高压水環境における物性データの蓄積が不可欠である。我々は、特に溶解や解離といった反応の平衡定数データの測定手法の確立、更には溶液化学の体系化を目的として研究を進めている。本研究では、磁気浮遊天秤を用いた高温高压流体の密度と溶質溶解度の同時測定装置の開発に関して、特に測定重量の浮力補正時に不可欠となる流体の密度測定を通して、測定精度の確認と更なる高精度測定を目指した装置改良の指針を明確にすべく検討を行ったので結果を報告する。

【実験】装置の概略図を図1に示す。装置は主に送液部、予熱部、磁気浮遊天秤部、圧力制御部、溶液回収部から構成される。磁気浮遊天秤部は、電磁石、永久磁石部、位置センサー、サンプルバスケット(SB)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維持し、さらに制御ユニットは永久磁石部と電磁石との距離を一定に制御する。これによりセル内部のSBとセル外部の電子天秤が非接触の状態を維持でき、サンプルの重量変化の測定が可能となる。よって、実際の測定部(電子天秤部)がセル内の温度、圧力、流体の影響を受けないという利点を有する。測定セルの耐温、耐圧は500℃、50.0MPaである。また、体積・重量が既知で測定温度・圧力域で体積変化を無視できる流体密度測定用のチタン合金製シンカーを備え付けている。

次に、重量測定の概略を図2に示す。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SB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SBと連結させ浮遊状態とし、SBの重量を測定する。また、流体密度を測定するためにSBの重量測定中にシンカーを持ち上げ、SBとシンカーの総重量を測定し、 $\rho=(m^0-m)/V$ の関係より流体密度を算出する。なお、 ρ は流体密度[g/cm³]を、 m^0 、 m はそれぞれ大気中および流体中におけるシンカーの重量[g]を、 V はシンカー体積[cm³]を示す。なお、 m^0 および V は定数とし、20℃、0.1MPaにおける実測値を用いた。

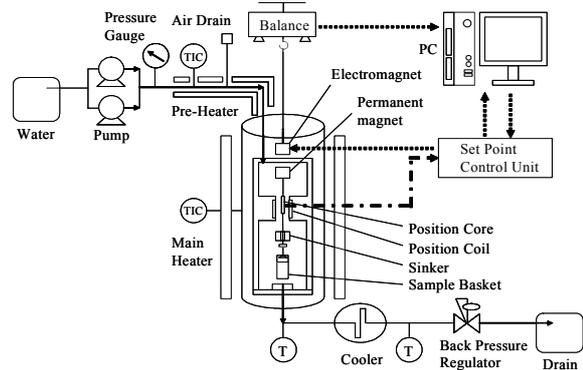


図1. 磁気浮遊天秤測定装置の概略図

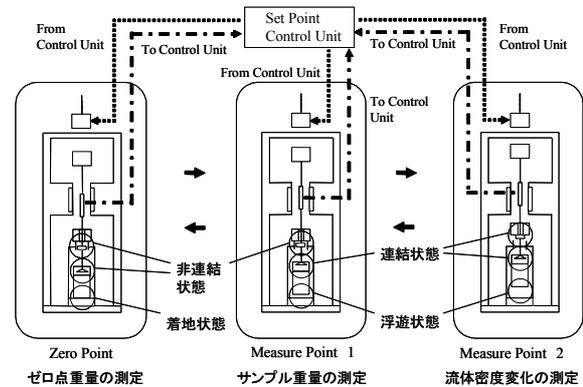


図2. 磁気浮遊天秤による重量測定の概略図

Development of Apparatus for Fluid Density and Solute Solubility Measurements
in Supercritical Water with Magnetic Suspension Balance

Keiichiro NAKAMURA, Kiwamu SUE, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI, Toshiyuki SATO,
Akiko KAWAI-NAKAMURA, Yutaka WATANABE, Nobuyoshi HARA and Kazuhiro OGAWA

実験は、0.5 g/min で送液した純水を予熱炉で所定温度まで加熱後、測定セル内に導入し、その後、セル内部の測定部を通過させ、冷却、減圧後に回収し、この間のシンカーおよび SB の重量を磁気浮遊天秤により測定した。なお、温度および圧力の測定範囲は 30~450 °C、0.1~50.0 MPa、変動は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $\pm 0.1\text{ MPa}$ および $\pm 10^{-3}\text{ g}$ 以内であった。

【結果と考察】図 3 に実験条件を、図 4 に測定値と文献値¹⁾の差異の密度依存性を示す。図より低密度側および高密度側では両者は比較的一致しているものの臨界密度($\rho=0.322\text{ g/cm}^3$)近傍で誤差は最大 0.239 g/cm^3 となった。この原因として、低密度および高密度での差異は算出に用いた m^0 値や V 値が装置購入時と異なっているためであり、臨界密度近傍での差異は、セル内の温度分布や対流の影響と考えた。そこで、まず、 m^0 および V 値を再度測定し、その値を用いて流体密度を再評価した。図 5 に m^0 、 V の再測定前後の算出密度の比較を示す。図 5 より低密度側および高密度側では誤差が縮小したものの臨界密度近傍を含む中密度域では逆に増大したことから、 m^0 、 V 値の影響よりもセル内の温度分布による影響の方が大きいと考える。セル内の温度は図 6 に示したように、流体密度測定用シンカー下部に接続されたフックおよび SB の真下に設置した熱電対で測定していた。そこで、シンカー周囲のより正確な温度を測定できるように、SB とフックを取り外して熱電対の位置をシンカーの直下に設置し、測定をおこなった。結果を図 7 に示す。一例として 350°C 、 20 MPa 、 0.6004 g/cm^3 の条件では改良前は文献値との誤差が -0.0326 g/cm^3 であったのに対し、改良後は 0.0034 g/cm^3 と劇的に小さくなった。このように、測定を行った全密度範囲で測定精度は改善された。このことから現状ではセル内温度分布が大きく臨界密度近傍の測定において誤差を多く含むことがわかった。現在、セル内の温度分布や対流の抑制を目的とした改良型の小型セルを作製中である。

【謝辞】本研究は、文部科学省 学術フロンティア推進事業補助金および日本学術振興会 科学研究費補助金の支援により遂行できました。ここに感謝いたします。

【文献】1) L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, Washington, DC, 1984.

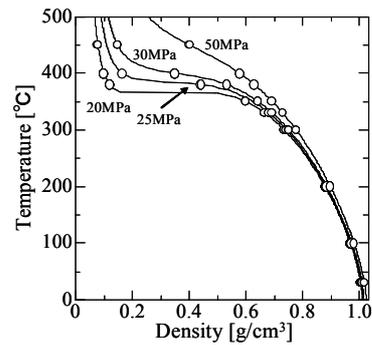


図 3. 実験条件

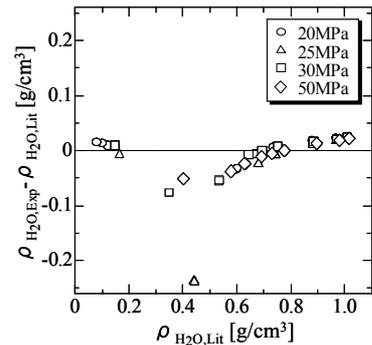


図 4. 測定値と文献値の比較

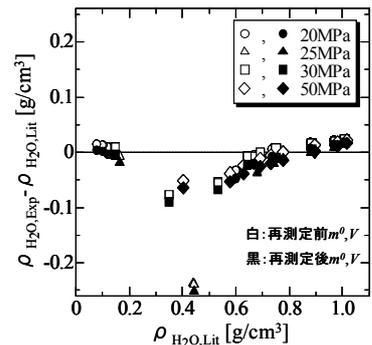


図 5. m^0 、 V 値の影響

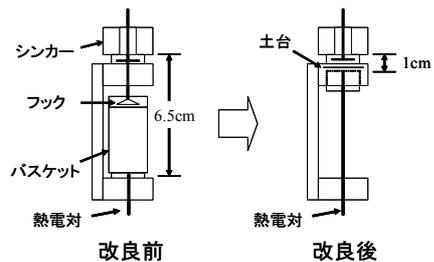


図 6. 熱電対位置の改良

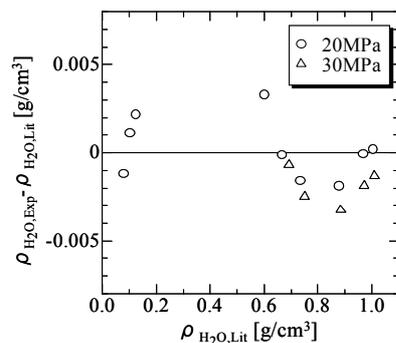


図 7. 熱電対位置改良後の測定値と文献値の比較