

高温高压水溶液中における密度測定のための磁気浮遊天秤装置の開発と評価

日大生産工(院)○戸塚久美子, 日本リファイン(株) 仲村恵一郎, 日大生産工 陶究, 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

【緒論】 高温高压水は, 常温常圧水と異なる物理化学的性質を示すため, その特性を最大限に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, 高温高压水溶液の物性データの蓄積が不可欠である。しかし, 密度測定データに関していえば, 純水ですら臨界密度近傍では報告例がなく, 超臨界域全体でも実測データは限られている。そのため, 測定手法の改良や高温高压下での温度圧力の制御および測定精度の向上に加え, 新たな測定法の開発が不可欠と考えている。本研究では, 高温高压流体中における流体密度の測定手法として, 磁気浮遊天秤測定装置を用いた重量法による流体密度の測定手法を確立することを目的としている。まずは, 純水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て装置改良の指針を明確にすべく検討を行った。

【実験】 装置の概略図を図1に示す。磁気浮遊型天秤装置は, 重量測定部(天秤)がサンプルバスケット(SB)と切り離され, 測定雰囲気さらされないため, セル内の温度, 圧力, 流体の影響を受けず測定が可能となる。磁気浮遊天秤部は, 電子天秤の底の鉤から下げた電磁石に流す電流量を制御することにより, セル内の永久磁石部の位置を変え, 電磁石と永久磁石部との距離を一定に制御する。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。重量測定の概略を図2に示す。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/cm^3] を, m^0, m はそれぞれ真空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 [cm^3] を示す。また, V は以下の式から算出した。

$$V = V_0 \left[1 + \frac{3\Delta l}{l_0} - \frac{3(1-2\nu)\Delta P}{E} \right] \quad (1)$$

ここで V_0 は 30°C , $20.0 \sim 50.0 \text{ MPa}$ におけるシンカー体積, Δl は温度によるシンカー長さ, E , ν はそれぞれシンカー材質である Haynes 242 のヤング率とポアソン比, ΔP は圧力差である。

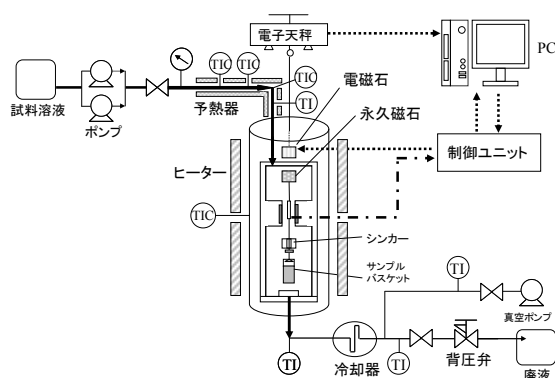


図1. 磁気浮遊天秤測定装置の概略図

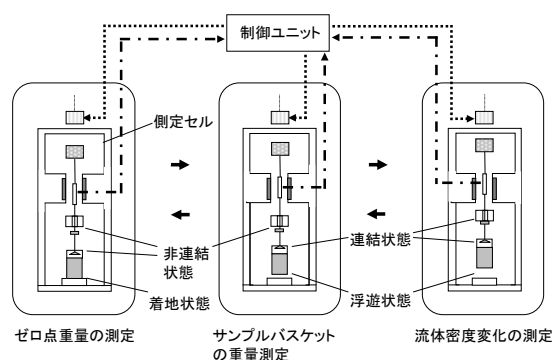


図2. 磁気浮遊天秤による重量測定の概略図

Development of an Apparatus for Fluid Density Measurements
in High-Temperature and High-Pressure Aqueous Solutions with Magnetic Suspension Balance

Kumiko TOTSUKA, Keiichiro NAKAMURA, Kiwamu SUE, Toshihiko HIAKI,
Toshiyuki SATO and Akiko KAWAI-NAKAMURA

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、減圧後に回収した。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、測定温度、圧力は 20～450 °C、20～50 MPa である。

【結果と考察】図 3 に測定値と文献値^{1,2)}の差異の密度依存性を示す。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-54.3 %となった。これは、密度算出の際に本装置納品時の m_0 値や V 値を用いたこと、さらに、セル内に温度分布や対流が生じていることに起因すると考えた。そこで、まず m_0 および V 値を実測し、その値を用いて流体密度を再評価した。その結果、低密度側および高密度側では誤差が若干減少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。次に図 4 に示すように、熱電対の位置をシンカーの直下に設置した。この場合、SB 質量測定工程が省略されゼロ点補正とシンカー質量測定工程となる。その結果を図 3 に示す。一例として 380 °C、25 MPa、 0.446 g/cm^3 の条件では、改良前は文献値との誤差が 56.2 %であったのに対し、改良後は 4.87 %と劇的に小さくなった。また、改良後に測定した全密度範囲で測定精度は劇的に改善された。このことから、測定値と文献値の誤差はセル内温度分布による影響が大きく、特に臨界密度近傍の測定において誤差を多く含むことが明らかとなった。そこで、高精度の測定に向け、セル内の測定部体積を 79 cm^3 から 50 cm^3 へと大幅に減少させた小型セルの開発を行った³⁾。小型セルを用いた流体密度の測定結果を図 5 に示す。小型セル導入後、測定値と文献値の差異はさらに減少した。特に臨界密度近傍において、385 °C、25 MPa、 0.294 g/cm^3 の条件下では、導入前は文献値との誤差が 17.6 %であったのに対し、導入後では 2.70 %と誤差を大幅に減少させることに成功した。また、比較的高圧側の方が文献値との誤差が減少した。しかし、小型セルの導入前と同様、臨界密度近傍では理論値との誤差が依然として残る。臨界密度近傍では、微小の温度変動が大きな密度変動を起こすため温度制御の向上が不可欠と考える。現在、さらなる高精度測定を目標として、セルの保温方法の改良を進めている。

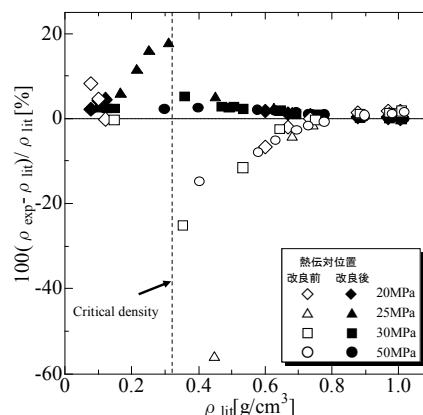


図 3. 測定値と文献値の比較

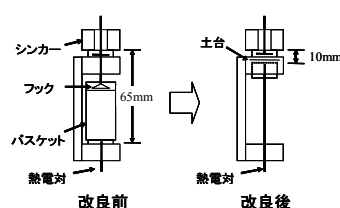


図 4. 熱電対位置の改良

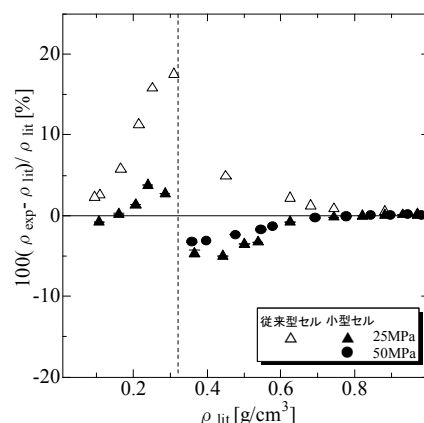


図 5. 小型セル導入後の測定値と文献値の比較

【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)W. Wagner, A. Purss, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 2002, 387. 2)W. Wagner, A. Saul, A Fundamental Equation for Water Covering the Range From the Melting Line to 1273 K at Pressures up to 25000 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 4, 1989, 1537. 3)仲村恵一郎, 超臨界水中における溶解度測定のための磁気浮遊天秤装置の開発と評価, 日本大学大学院生産工学研究科修士論文, (2006)