

メタステーブル領域における熱力学諸性質の精密測定

Precise Measurement of Thermodynamics Properties in the Metastable Region

久津見 朋也^{1*}, 宮本 泰行¹, 粥川 洋平², 赤坂 亮³

¹富山県立大学 工学部機械システム工学科, 〒939-0398 富山県射水市黒河5180

²産業技術総合研究所 工学計測標準研究部門, 〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央事業所

³九州産業大学 理工学部機械工学科, 〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

*Corresponding/Presenting author:

● キーワード: 重水, 精密測定, 飽和性質, メタステーブル領域, $P\rho T$ 性質

● 要旨

重水は主に、原子炉や放射線治療において減速材として採用されている。世界の主な重水炉には、カナダが開発したCANDU炉や日本の新型転換炉ふげんなどがある。しかしながら、重水に関してHerrigらによって開発されたIAPWSの状態方程式には、飽和領域およびメタステーブル領域における実測値の不足により、再現性に課題があることが判明した。この問題を解決し、重水に関するIAPWSの状態方程式の高精度化に貢献すべく、金属ベローズ変容積法を用いて、飽和蒸気圧力、飽和液体密度、およびメタステーブル領域における $P\rho T$ 性質実測値の高精度測定を実施したので報告する。

1. 背景 (産業的重要性)

➢ 重水の産業的用途

- 重水は主に原子炉や放射線治療において減速材として採用。
- 主な重水炉: CANDU炉(カナダ)[1], 新型転換炉ふげん(日本)[2], 等
特徴: 軽水炉に比べて燃料効率良, 使用済み核燃料の最小化が可能
- 重水の高精度な熱物性値の整備が不可欠(重水炉の高度な改良や制御の精密化)

➢ 熱力学諸性質の高精度化

- 重水のIAPWS国際状態方程式: Herrigら[3]のヘルムホルツ関数型状態方程式
課題点: 飽和性質およびメタステーブル領域の再現性(実測値不足)
- メタステーブル領域の実測値取得が急務(信頼性が混合物モデルの精度に直結)
- 本研究の目的: 飽和性質・メタステーブル領域における飽和蒸気圧力, 過熱液体密度の新規実測値の取得(重水のIAPWS国際状態方程式の高精度化に貢献)

[1] Chaplin, R., Genealogy of CANDU Reactors, The Essential CANDU, A Textbook on the CANDU Nuclear Power Plant Technology, Garland, W. J., UNENE, Canada, 2016.
[2] Iguchi, Y. et al. Preparatory Activities for Reducing Exposure Dosage during Fugen Decommissioning Project, Hokenbutsurui., 2003.38(2),116-127.
[3] Herrig, S., et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 2018, 47(4), 043102.

2. 国際状態方程式の現状

➢ 混合系モデルへの影響例 (アンモニア水溶液)

図1に、温度400 Kにおけるアンモニア水溶液のメタステーブル領域の挙動を示す。図より、水のメタステーブル領域における算出値(緑線)が、水溶液の状態量(黒線)の算出に用いられていることが確認できる。

➢ 最大密度領域における挙動

水と重水の最大密度値のメタステーブル領域における再現性の重要性

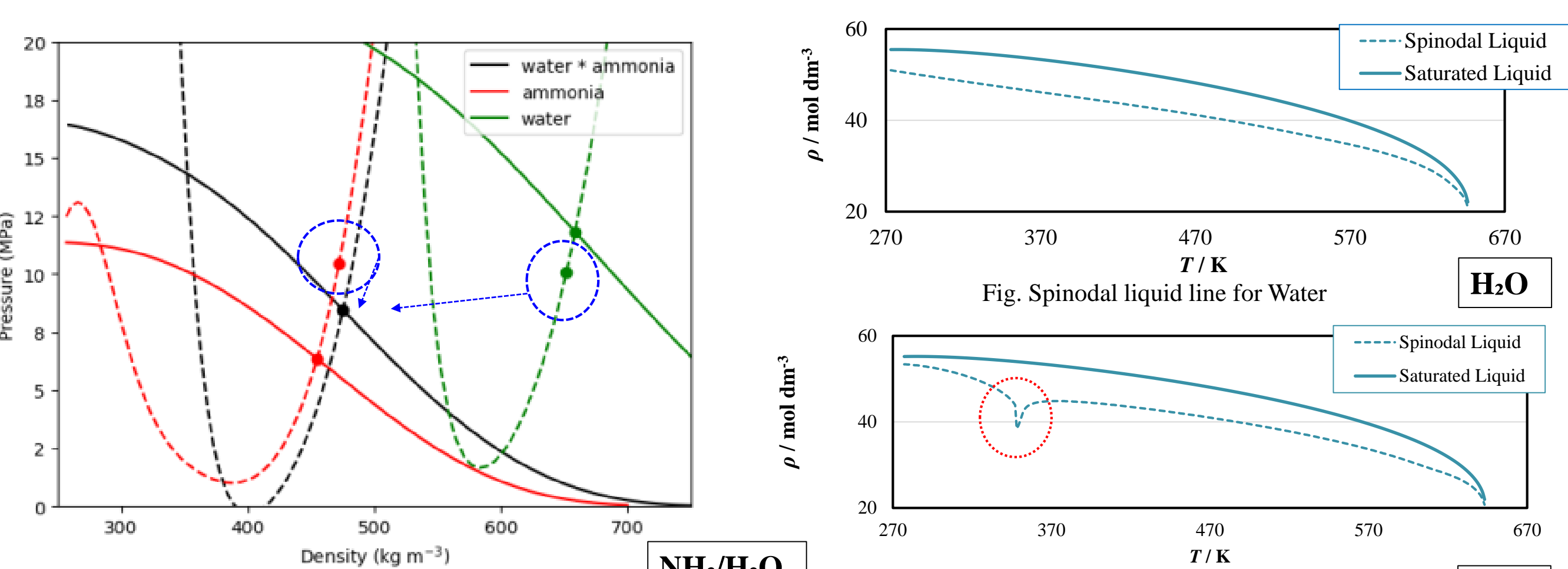


図1: 400 Kにおけるアンモニア水溶液のメタステーブル領域の挙動

図2: 水と重水のスピノーダル線の比較図

➢ 飽和領域の再現性の課題

図3では、室温域におけるJakli and Van Hookの飽和蒸気圧実測値と、同じくPupezinの実測値の偏差を示している。両者で約0.1%の系統偏差が見て取れる。

➢ $P\rho T$ 性質に関する文献値情報の分布の偏り (PT 線図を例に)

図4は、 $P\rho T$ 性質の PT 線図上での分布を示している。低圧域で、実測値の偏りが見て取れる。なお、赤枠・赤丸は本測定範囲(300 K~370 K)および本実測値である。

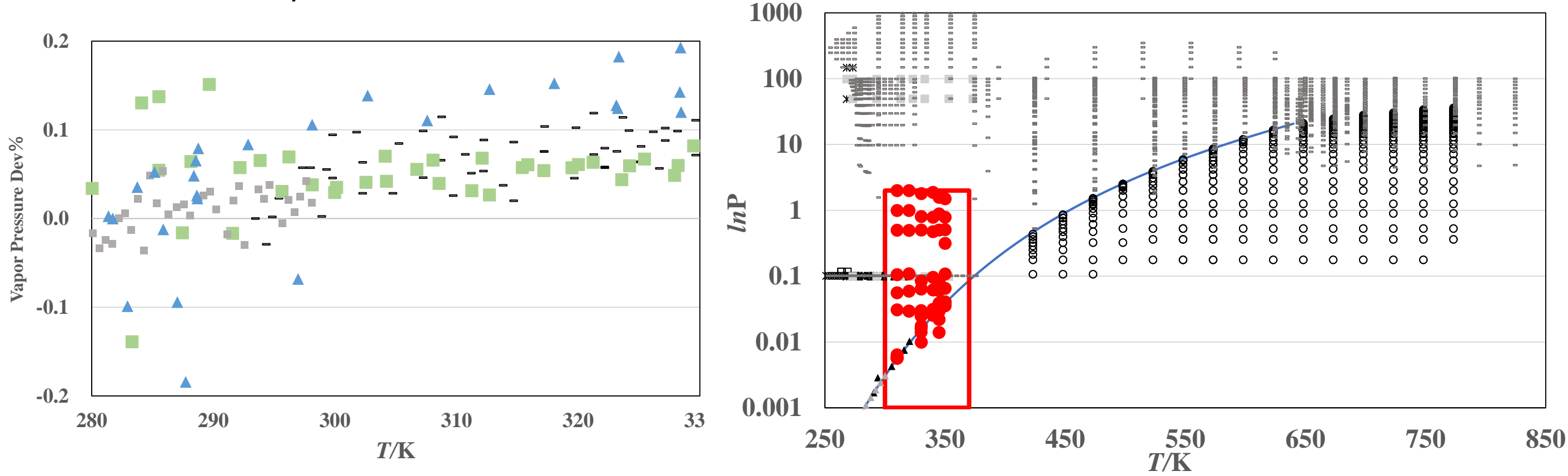


図3: 飽和蒸気圧力についての偏差図

図4: PT 線図上の $P\rho T$ 性質実測値の分布

3. 重水の物理定数および特性値

重水の各種定数および主要な熱力学性質実測値を、表1および表2に示す。

表1: 重水の物理定数および特性値 [3]

Quantity	Symbol	Value
Molar mass	M	20.027508 g·mol ⁻¹
Critical temperature	T_c	643.847 K
Critical pressure	p_c	21.6618 MPa
Critical density	ρ_c	17.77555 mol·dm ⁻³
Triple-point temperature	T_{tp}	276.969 K
Normal-boiling-point temperature	T_{nbp}	374.549 K
Acentric factor	ω	0.364

表2: 重水の実測値情報 (抜粋) [3]

Author	Year	Data	Temperature	$U(\rho)$
Bridgman	1935	130	253 K ~ 374 K	0.5%
Tsederberg	1972	71	315 K ~ 423 K	0.1%
Kell et al.	1989	631	423 K ~ 774 K	0.0006 ~ 0.001 mol·dm ⁻³
Duska et al.	2018	242	254 K ~ 294 K	0.04%

4. 測定原理・方法

金属ベローズ変容積法[4]: 図5:ベローズ内部の試料を幅広い温度・圧力で制御
図6:蒸発後の蒸気圧力, 過熱液体密度を解明可能

➢ 特徴

- 1度の充填で全温度・圧力における測定が完了可能(希少サンプルに有効)
- 試料密度が完全密封できる上, 充填質量と体積変化とから直接算出可能

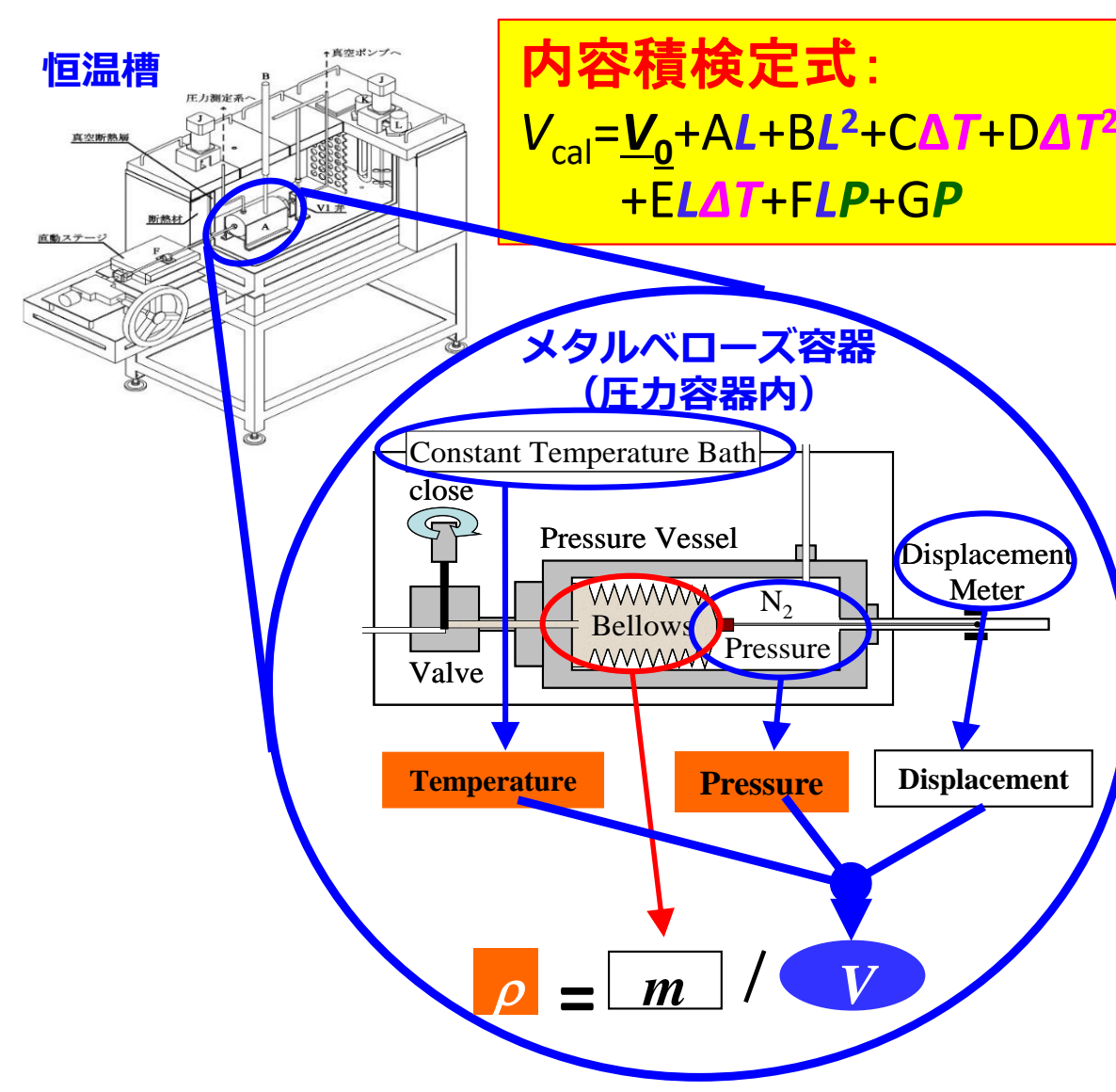


図5: 恒温槽内の概略図

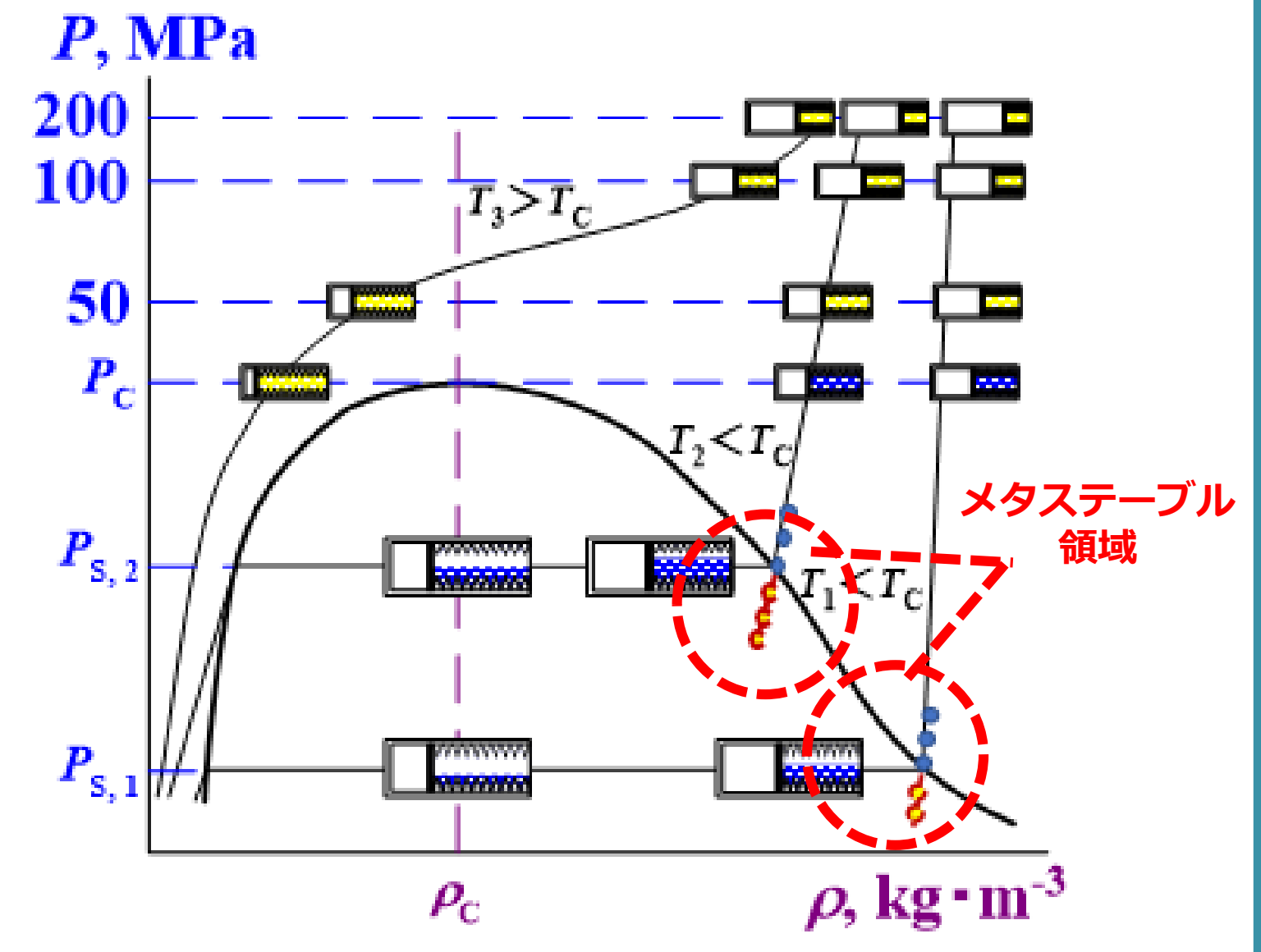


図6: 等温線上の計測値の分布

拡張不確かさ ($k=2$)

温度	3 mK
圧力	1.43 kPa
密度	0.1 %

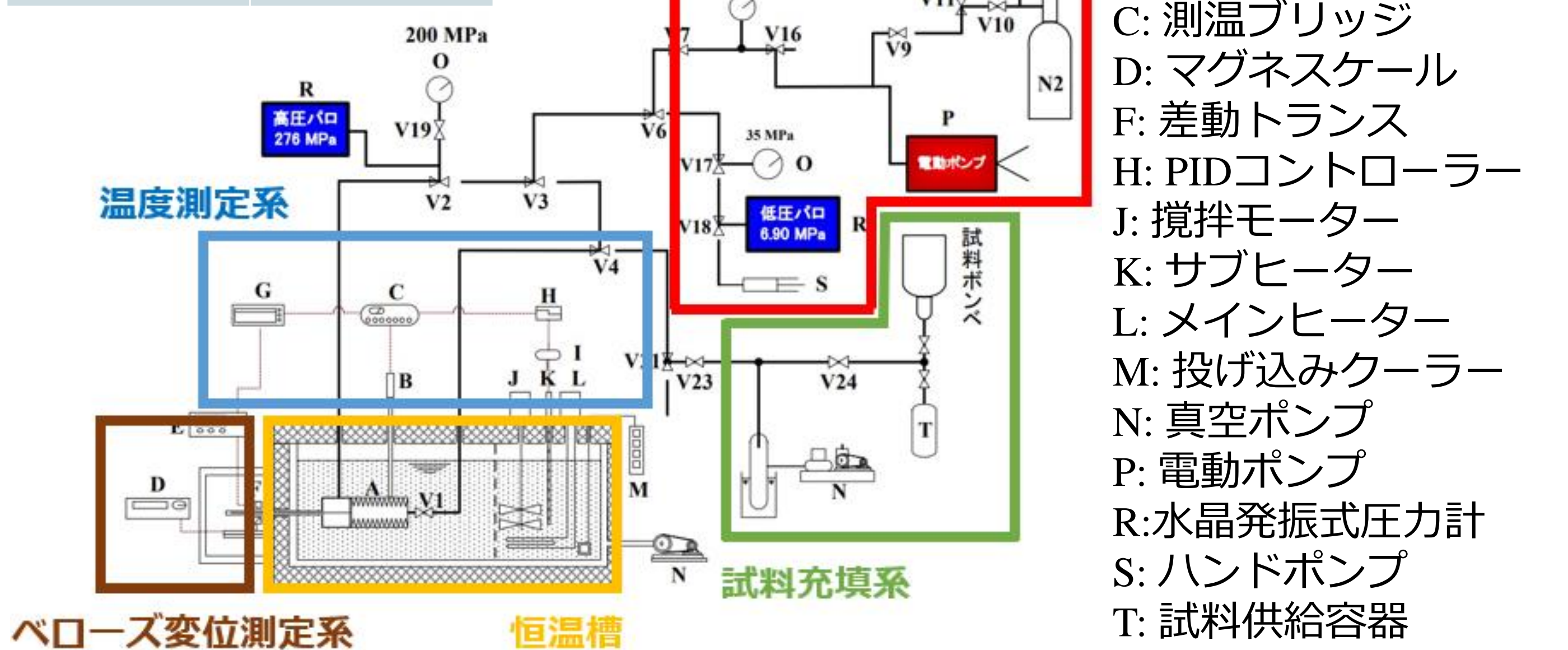


図7: 本測定で用いたベローズ変容積法装置概略図

[4] Miyamoto, H., et al. "Measurement and modeling of thermodynamic properties for various hydrogen carriers", 21st Symp. Thermophys. Prop., Boulder, CO, USA, 2021.

5. 実測値

- 図8に本実測値(●, ○)を示す。青線はHerrigの式からREFPROP ver10[5]を用いて求めた飽和液体密度線である。相変化の挙動が見て取れる。
- 図9に本実測値と文献値を含めた、Herrigの式からの相対密度偏差を示す。本実測値はKellによる気相域の実測値と低圧域で連続的な偏差の挙動を示している。

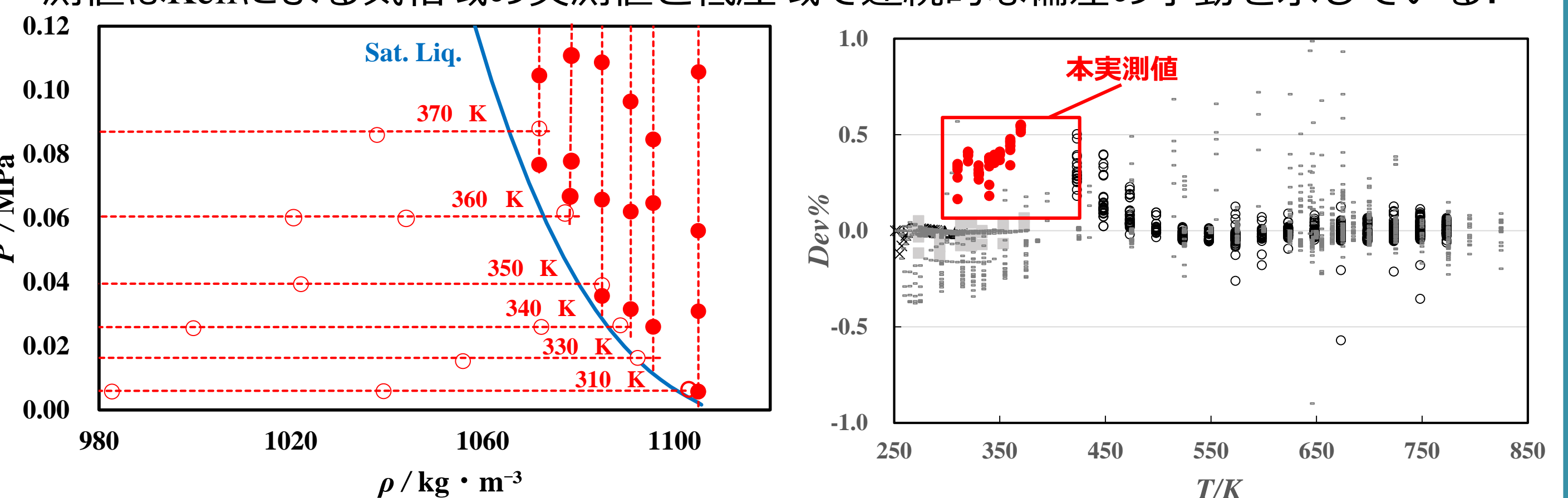


図8: 本研究における重水の $P\rho T$ 性質実測値およびHerrigらの式からの計算値の分布

図9: 本実測値における相対密度偏差

[5] Lemmon, E. W., Bell, I. H., Huber, M. L., McLinden, M. O., Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), NIST Standard Reference Database 23, Version 10.0 (U.S. Secretary of Commerce, 2018).

6. 結論

- 重水炉は放射性廃棄物と温室効果ガス双方の削減への貢献に期待できることから、重水炉の将来の高度な改良や制御の精密化に備えて、重水に関するIAPWSの式(Herrigら)の信頼性を検証した。
- Herrigの式を将来の重水炉の高精度なプロセスシミュレーションや混合物モデルに応用する上で、飽和・メタステーブル領域において、実測値情報の不足やスピノーダル曲線などに課題があることが、確認された。
- 本研究で得た新たな実測値により、これらの課題が解決できる可能性が、示唆された。今後、更なるデータの積み上げを目指す予定である。

7. 謝辞

本研究の遂行にあたり、日本水・蒸気性質協会(JPAPWS)より御支援を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。