

300℃から410℃における塩化カリウム—水系の気液平衡

Vapor—liquid equilibria of the KCl—H₂O system in the temperature range 300°—410℃

澁江 靖弘*

SHIBUE Yasuhiro

300℃ から410℃ における塩化カリウム水溶液の気液平衡関係を計算するプログラムを報告した。この計算プログラムは Hovey 達の式 (Hovey et al., 1990, J. Phys. Chem., 94, 1175) に基づいている。Hovey 達が拠り所にした Tanger と Pitzer の式 (Tanger and Pitzer, 1989, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 973) について, その理論式の概要を示した。

キーワード: 塩化カリウム水溶液, 気液平衡

Key words: Aqueous potassium chloride solution, Vapor—liquid equilibrium

1. はじめに

Tanger and Pitzer (1989) は250℃ 以上600℃ 以下で適用できる塩化ナトリウム水溶液の状態方程式を提案した。そして, 状態方程式を用いて温度—圧力—組成の関係などを求めた。その後, Hovey et al. (1990) は Tanger—Pitzer 式を塩化カリウム水溶液に適用した。Hovey et al. (1990) が求めた式の適用可能温度は300℃ 以上410℃ 以下である。本報告では, Hovey et al. (1990) が与えた式を用いて塩化カリウム水溶液の飽和水蒸気圧を計算するプログラムを報告する。続編で塩化ナトリウム水溶液に関するものを示す予定である。

澁江 (2003) が Tanger and Pitzer (1989) と Hovey et al. (1990) が与えた式について解説するとともに飽和水蒸気圧の計算方法を示しているのので, ここではできる限り重複を避けることにして, 澁江 (2003) 中では触れていない計算上の細かい点について補足を加える。

2. Tanger—Pitzer 式

温度が T (単位は絶対温度) で 1 モルの水に y モルの塩が溶解している水溶液を考える。この水溶液の密度は ρ_{aq} (単位は g cm^{-3}) で圧力は P_w (単位は bar) とする。そして, 水溶液の密度を純水による寄与と塩による寄与に分けることを考えて, 溶質の濃度で何らかの補正を施した水の密度 (ρ_w) を考える。Tanger and Pitzer (1989) は塩の重量分率 (w) を用いて ρ_w を次のように考えた。

$$\rho_w = \rho_{aq}(1-w) \quad (1)$$

ここで, 式(1)を用いて求められる ρ_w を臨界点における純水の密度 (ρ_c , 0.322 g cm^{-3}) で割って得られる値を d と表す。次に, 温度 T で密度が ρ_w の純水が示す圧力を P_w° と表す。 P_w° の計算には Haar et al. (1984) の式を用

いる。Tanger and Pitzer (1989) は P_w と P_w° の違いを温度にのみ依存する 3 つの経験的係数 (b_{10} , b_{11} , b_{20}) を用いて次式で与えた。

$$P_w = P_w^\circ + y[b_{10} + b_{11}(d-1)] + y^2 b_{20} \quad (2)$$

次に, 塩を電氣的に中性な会合種であるとモデル化して水溶液の組成を水と塩のモル分率で表すことを考える。塩のモル分率を X , 水のモル分率を $1-X$ とすると, X と y の間には $X = y/(1+y)$ の関係式が成り立つ。Tanger and Pitzer (1989) は ρ_c から求められる純水のモル体積 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) を V_c と表し, 純水と塩 1 モル当たりのギブスエネルギーを, それぞれ, G_w° と g^* と表すことによって, 塩と水の化学ポテンシャル (μ_s と μ_w) を次のように与えた。

$$\begin{aligned} \mu_s = & V_c[-b_{10}/d + b_{11}(\ln d + 1/d)] - 2XV_c b_{20}/[(1-X)d] \\ & + RT \ln X + g^* \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_w = & G_w^\circ + [X/(1-X)]V_c[b_{10}/d + b_{11}(1-1/d)] \\ & + 2X^2 V_c b_{20}/[(1-X)^2 d] + RT \ln(1-X) \quad (4) \end{aligned}$$

なお, Tanger and Pitzer (1989) は式(3)の右辺に現れる g^* は等温条件では圧力と組成に依存しない量とした。

Hovey et al. (1990) は Tanger と Pitzer の式を塩化カリウム水溶液に適用して, b_{10} , b_{11} , b_{20} を次のように求めた。

$$b_{10} = 116989.96 - 157.8381T + 0.06641785T^2$$

$$-3.039773 \cdot 10^7 T^{-1} \quad (5)$$

$$b_{11} = -4452.32 + 2.11429T - 1.958284 \cdot 10^{14} T^{-4} \quad (6)$$

$$b_{20} = -37956.21 + 45.32167T - 1.831384 \cdot 10^{20} T^{-6} \quad (7)$$

3. 温度と液相の組成を用いた飽和水蒸気圧の計算

3.1 計算方法

本研究で作成したプログラムは、気液二相平衡状態の時に温度と液相の組成から飽和水蒸気圧を計算するものである。計算プログラムは、まず、入力した液相の組成が塩に対して飽和状態あるいは過飽和状態になっていないかを検討する。気相と液相と固相の3相が平衡状態にある時の塩化カリウム濃度と飽和水蒸気圧の値を Hovey et al. (1990) が与えている。そこで、Hovey 達の式を用いて入力温度から飽和濃度を計算し、入力濃度が飽和濃度以上の場合は3相が平衡状態にある時の飽和水蒸気圧を出力するようにしている。

液相中の塩濃度が飽和濃度未満であれば、液相と気相の組成を水1モルに対する塩の物質質量(モル)を用いて表す。つまり、 y 値で表す。液相と気相中の塩の y 値を、それぞれ、 y^{liquid} と y^{vapor} 、液相と気相の d 値を d^{liquid} 、 d^{vapor} と表す。未知の値は y^{vapor} 、 d^{liquid} 、 d^{vapor} の3つである。

ここで、式(2)を用いて液相と気相の d 値から計算できる圧力を P^{liquid} 、 P^{vapor} と表す。また、式(3)と式(4)を用いて計算できる液相中の水と塩の化学ポテンシャルを μ_w^{liquid} 、 μ_s^{liquid} と表し、気相中の水と塩の化学ポテンシャルを μ_w^{vapor} 、 μ_s^{vapor} と表す。気液二相平衡条件から次の3つの等式が成立する。

$$P^{\text{vapor}} = P^{\text{liquid}} \quad (8)$$

$$\mu_w^{\text{vapor}} = \mu_w^{\text{liquid}} \quad (9)$$

$$\mu_s^{\text{vapor}} = \mu_s^{\text{liquid}} \quad (10)$$

そこで、これらの3つの等式を用いて解を得ることができはすである。つまり、飽和水蒸気圧と気相の組成を求めることができるはずである。この計算は逐次近似を繰り返して行う(澁江, 2003)。澁江(2003)は i 番目と $i+1$ 番目の近似解の差が次の収束条件を満たすまで逐次近似解を繰り返して求めた。この収束条件の選び方は解の有効桁数に依存している。

$$-10^{-5} \leq y^{\text{vapor}(i+1)} / y^{\text{vapor}(i)} \leq 10^{-5} \quad (11)$$

$$-10^{-5} \leq d^{\text{vapor}(i+1)} / d^{\text{vapor}(i)} \leq 10^{-5} \quad (12)$$

$$-10^{-5} \leq d^{\text{liquid}(i+1)} / d^{\text{liquid}(i)} \leq 10^{-5} \quad (13)$$

本研究では澁江(2003)と同じ収束条件を考える。

3.2 気相の組成と気液二相中の水の密度に関する初期推定値の求め方

逐次近似計算の際に初期推定値を不適切に選ぶと解が得られなかったり(逐次近似計算が収束しなかったり)、ありえない解が得られたりする。そこで、解に近い初期推定値を求めておく必要がある。澁江(2003)以降に初期推定値の計算方法を修正しているの、修正したものを示す。

まず、初期推定値計算の大まかな流れを示すと次の通りである。

(1) 温度が350℃を超える時は、温度を350℃とおいて初期推定値を考える。

(2) 純水に関する Wagner and Pruss (1993) の式を用いて温度から気相と液相の密度 (ρ_w^{vapor} と ρ_w^{liquid}) を計算する。そして、 ρ_w^{vapor} から d^{vapor} を計算する。

(3) 飽和水蒸気圧条件下で塩が溶解している液相の密度 ($\rho_{\text{aq}}^{\text{liquid}}$) を計算して $\rho_{\text{aq}}^{\text{liquid}}$ から d^{liquid} を計算する。

(4) y^{vapor} を 10^{-12} とおいて、 y^{vapor} と d^{vapor} から μ_s^{vapor} 、 y^{liquid} と d^{liquid} から μ_s^{liquid} を計算する。その後、 $\mu_s^{\text{vapor}} = \mu_s^{\text{liquid}}$ となる y^{vapor} を新たに求める。

(5) y^{vapor} と d^{vapor} から P^{vapor} 、 y^{liquid} と d^{liquid} から P^{liquid} を計算する。そして、 $P^{\text{vapor}} = P^{\text{liquid}}$ となる d^{liquid} を新たに求める。

(6) 以上の手順で最終的に求めた y^{vapor} 、 d^{vapor} 、 d^{liquid} を初期推定値として用いる。

(1) から (5) の手順の詳細を以下に示す。なお、同じ温度条件の場合、数 mol kg^{-1} の濃度領域で行う計算の方が収束しやすい。そこで、高濃度領域で収束した計算結果における y^{vapor} 、 d^{vapor} 、 d^{liquid} の値を、そのまま、低濃度領域での初期推定値にすることも可能である。

3.2.1 d^{vapor} の初期推定値

手順の(1)と(2)で d^{vapor} の初期推定値を求めているが、この方法について補足する。Wagner and Pruss (1993) の式は純水の臨界点(647.096 K)まで高い精度で気相の密度を与えるが、澁江(2003)は350℃の値を350℃より高温で使用している。この背景を簡単に補足する。まず、臨界点より高温では Wagner and Pruss (1993) の式が使えないので、何らかの値で代用する必要が出てくる。次に、臨界点付近では d^{vapor} の値と d^{liquid} の値の違いが小さくなってしまふ。すると、逐次近似計算を行うと d^{vapor} の値が d^{liquid} の値と等しくなって収束条件を満たしてしまふ場合が生じる。 d^{vapor} の値を d^{liquid} の値からある程度違っているように初期推定値を選ぶ必要があり、350℃の値を350℃より高温で使用する。このようにして求められる密度は水溶液と平衡状態にある気相の密度の近似

値と考える。すると、 d^{vapor} の初期推定値が ρ_w^{vapor} を 0.322 で割った値として求められる。

3.2.2 d^{liquid} の計算

手順の(3)で d^{liquid} の初期推定値を求めているが、この方法について補足する。飽和水蒸気圧条件下で水 1 kg 中に m モルの塩が溶解している水溶液の 1 g 当たりの体積を $v_{\text{aq}} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と表す。同じ温度で飽和水蒸気圧条件下における純水 1 g 当たりの体積を $v_w \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と表す。体積はいずれも液相の体積である。純水の臨界点における 1 g 当たりの体積を $v_c \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、塩の式量を M_s と表して、5つの経験的係数 (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) を用いて Haas (1970) は v_{aq} を次式で表した。

$$(1000 + M_s m) v_{\text{aq}} = 1000 v_w + c_1 m + c_2 m v_w + c_3 m v_w^2 + (c_4 + c_5 v_w) m^{3/2} [v_w / (v_c - v_w)]^2 \quad (14)$$

水溶液の密度 (ρ_{aq}) は式(14)から求められる v_{aq} の逆数に等しくなる。

澁江 (2003) は式(14)中の v_c の値を 3.106 に取り、 v_w を Wagner and Pruss (1993) の式から求めた。そして、次の密度に関する文献値を使用した。Khaibullin and Borisov (1966) より、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃、300℃、310℃、320℃、330℃、340℃における 1 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.% の各濃度条件における密度の値を用いた。Potter et al. (1976) より、250℃以上で350℃未満の温度で 0.067 mol kg⁻¹、0.118 mol kg⁻¹、0.244 mol kg⁻¹、0.568 mol kg⁻¹ の各濃度条件における密度の値を用いた。回帰にあたって全てのデータの重みを等しく取っている。また、塩化カリウムの M_s を 74.551 としている。

経験的係数 (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) の計算結果は、 $c_1 = -940.409$ 、 $c_2 = 1716.28$ 、 $c_3 = -774.341$ 、 $c_4 = -126.905$ 、 $c_5 = 116.456$ であった。ここで、参考にした密度の値を ρ^{ref} 、計算値を ρ^{calc} 、参考にした文献値の数を $N(79)$ と表して、AAD (average absolute deviation) 値を次のように定義する。

$$\text{AAD}(\%) = (100/N) \sum |\rho^{\text{calc}}/\rho^{\text{ref}} - 1| \quad (15)$$

c_1 から c_5 を用いた計算式の AAD 値は 0.8% になる。澁江 (2003) 中には 5つの経験的係数 (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) を求めるために使用した文献値が触れられていないが、初期推定値のための計算式であるので記していなかった。上記文献以外にも多くの密度に関する測定報告が出ており、5つの経験的係数の値はあくまでも予察的なものに過ぎない。澁江 (2003) 中で示した初期推定値の計算式を単独で用いることは避けた方がよい。

さて、式(14)を 350℃ より高温の測定値に適用しようとする誤差が大きくなる。そこで、澁江 (2003) は 350℃ より高温での d^{liquid} の初期推定値を 350℃ における密度の計算値から求めている。以上のようにして求められた ρ_{aq} の値と水溶液中の水の重量分率を式(1)に代入して ρ_w の値を求めることができる。そこで、 d^{liquid} の初期推定値が ρ_w を ρ_c で割って求められる。

3.2.3 y^{vapor} の初期推定値

手順の(4)で y^{vapor} を求めているが、この方法について補足する。手順(2)として示した d^{vapor} の初期推定値の求め方から y^{vapor} の初期推定値は 0 とおくのが合理的であるが、 y^{vapor} を 0 とおくと塩の気相中での化学ポテンシャルを計算することができなくなる。そこで、まず、 y^{vapor} の値を 10^{-12} とおく。この値の取り方は任意である。式(3)を用いて y^{vapor} の値と d^{vapor} の値から μ_s^{vapor} を計算することができる。さらに、 y^{liquid} の値と d^{liquid} の値から μ_s^{liquid} を計算することができる。

μ_s^{vapor} と μ_s^{liquid} が等しくなる気相中の塩の y 値を $y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}$ と表す。温度と d^{vapor} が一定の条件で μ_s^{vapor} を y^{vapor} の周囲で Taylor 展開し、1次の微分係数だけを考慮に入れると次式が得られる。

$$\mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}, d^{\text{vapor}}) = \mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, d^{\text{vapor}}) + (\partial \mu_s^{\text{vapor}} / \partial y^{\text{vapor}}) \Delta y^{\text{vapor}} \quad (16)$$

そこで、 Δy^{vapor} を次式で求めることができる。

$$\Delta y^{\text{vapor}} = [\mu_s^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, d^{\text{liquid}}) - \mu_s^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, d^{\text{vapor}})] \div (\partial \mu_s^{\text{vapor}} / \partial y^{\text{vapor}}) \quad (17)$$

μ_s^{vapor} と μ_s^{liquid} の違いが $\pm 10^{-10}$ 以内の時や式(17)から求められる Δy^{vapor} の絶対値が 10^{-21} より小さい時には y^{vapor} の値をそのまま使用する。これ以外の場合は、式(17)より得られた Δy^{vapor} を用いて $y^{\text{vapor}} + \Delta y^{\text{vapor}}$ を新たな初期推定値とする。

3.2.4 d^{liquid} の初期推定値の改定値

手順の(5)で d^{liquid} を求めているが、この方法について補足する。これまで記してきた方法で求めた d^{vapor} 、 d^{liquid} 、 y^{vapor} から式(2)を用いて P^{vapor} と P^{liquid} を計算する。 P^{vapor} と P^{liquid} が等しくなる液相の d 値を $d^{\text{liquid}} + \Delta d^{\text{liquid}}$ と表す。温度と y^{liquid} が一定の条件で P^{liquid} を d^{liquid} の周囲で Taylor 展開し、1次の微分係数だけを考慮に入れると次式が得られる。

$$P^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, d^{\text{liquid}} + \Delta d^{\text{liquid}}) = P^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, d^{\text{liquid}})$$

$$+ (\partial P^{\text{liquid}} / \partial d^{\text{liquid}}) \Delta d^{\text{vapor}} \quad (18)$$

そこで、 Δd^{liquid} を次式で求めることができる。

$$\Delta d^{\text{liquid}} = [P^{\text{vapor}}(y^{\text{vapor}}, d^{\text{vapor}}) - P^{\text{liquid}}(y^{\text{liquid}}, d^{\text{liquid}})] \\ \div (\partial P^{\text{liquid}} / \partial d^{\text{liquid}}) \quad (19)$$

式(19)の右辺の値が $\pm 10^{-10}$ 以内の時は d^{liquid} の値をそのまま使用する。これ以外の場合は、式(19)より得られた Δd^{liquid} を用いて $d^{\text{liquid}} + \Delta d^{\text{liquid}}$ を新たな初期推定値とする。

さて、 d^{liquid} の初期推定値を求めるために筆者が用いている計算式には20 wt.%程度までの実験結果しか考慮に入れていない。固相と液相が平衡になっている時には、液相中の塩化カリウムの濃度は非常に高くなる。300℃の時でさえ、塩化カリウムの濃度は50 wt.%を超える(Hovey et al., 1990)。すると、高濃度条件における密度の初期推定値は非常に不正確になる。この結果、計算過程でエラーが出てくることがある。計算の過程でエラーが出てきた場合には次のように対処する。エラーが出ずに計算が収束するように温度あるいは濃度を変える。このようにして得られた y^{vapor} , d^{vapor} , d^{liquid} の値を目的としている温度と濃度条件での初期推定値として用いて計算を行う。

4. 計算プログラムと入出力

計算プログラムは電脳組のBASIC/98®で作成した。プログラムリストを末尾にList 1として示す。

作成したプログラムはWindows 7®をOSとするコンピュータ上で動かしている。プログラムを起動すると、以下の問いが出てくる。問いを(1), (2), (3), (4)で示し、入力方法をそれぞれについて説明する。

(1) “Input temperature (°C)?”

摂氏温度で温度を入力する。入力した温度が300℃未満だと、プログラムは温度の再入力を求めるようになっている。

(2) “Input molality of KCl in liquid phase?”

液相中での塩化カリウムの重量モル濃度を入力する。

(3) “Do you input initial estimates for DRL, DRV, and YV? Input Y (or y) or N (or n)?”

この問いは、液相中での水の密度と関連する値である d^{liquid} 値(DRL), 気相中での水の密度と関連する値である d^{vapor} 値(DRV), 気相中での塩化カリウムの y 値(YV)を全て入力するかどうかに関するものである。これら3つの未知数についての初期推定値を手入力する時はYあるいは y を入力する。これ以外の場合はNあるいは n を入力する。

手入力すると答えた場合には、まず、“DRL?”と問い

かけがあるので d^{liquid} 値を入力する。次に、“DRV?”と問いかけがあるので d^{vapor} 値を入力する。次に、“YV?”と問いかけがあるので y^{vapor} 値を入力する。Nあるいは n と入力すると、初期推定値をプログラムが計算する。

(4) 全ての計算が終了すると、新たに“Input temperature (°C)?”と問いが出てくる。続けて計算する時は(1)から(3)の要領で入力していく。計算を終了させる時は、“Ctrl”と“c”を同時に押す。

温度を300℃、濃度を1 mol kg⁻¹、初期推定値の手入力を行わないとした時の出力を次に示す。

```

1 行目  Temperature(°C)=300.000
        molality of KCl=+1.000000
2 行目  空白
3 行目  Eps=+1.00D-05
4 行目  DRLMAX=+3.50  DRLMIN=+1.50
        DRVMAX=+1.00  DRVMIN=+0.02
        YVMAX=+1.70D-02  YVMIN=+1.00D-12
5 行目  Initial estimate
6 行目  BC(1)=2.3308D+00  BC(2)=+1.4339D-01
        BC(3)=+1.9588D-08
7 行目  Initial FSUM=+9.315599D-04
8 行目  空白
9 行目  ICON= 3  FSUM=+1.710698D-06
        ITERATION= 1
10行目  BC(1)=2.3297D+00  BC(2)=+1.3674D-01
        BC(3)=+2.2042D-08
11行目  空白
12行目  ICON= 3  FSUM=+1.294487D-10
        ITERATION= 2
15行目  BC(1)=2.3297D+00  BC(2)=+1.3707D-01
        BC(3)=+2.2352D-08
14行目  空白
15行目  ICON= 1  FSUM=+5.873631D-19
        ITERATION= 3
16行目  BC(1)=2.3297D+00  BC(2)=+1.3707D-01
        BC(3)=+2.2355D-08
17行目  空白
18行目  ICON= 0  FSUM=+1.082241D-23
        ITERATION= 4
19行目  BC(1)=2.3297D+00  BC(2)=+1.3707D-01
        BC(3)=+2.2355D-08
20行目  空白
21行目  Solution
22行目  BC(1)= +2.3296837872D+00
23行目  BC(2)= +1.3707071966D-01
24行目  BC(3)= +2.2354900449D-08
25行目  空白

```

26行目 Pressure liquid=+8.353566D+01
vapor=+8.353566D+01

27行目 Density liquid=+8.060832D-01
vapor=+4.413678D-02

以上のように出力する。

- (1) 1行目の温度と濃度は入力値を示す。
- (2) 3行目は、逐次近似計算の収束条件（Epsの値）を示す。
- (3) 4行目は、逐次近似計算の際のDRLとDRVとYVの最大値と最小値を示している。DRLの最大値をDRLMAX, DRLの最小値をDRLMIN, DRVの最大値をDRVMAX, DRVの最小値をDRVMIN, YVの最大値をYVMAX, YVの最小値をYVMINとして表している。YVMAXの値は、 $y^{\text{liquid}} - 0.001$ に取り、YVMINの値を 10^{-12} に取っている。YVMAXの値を指定しないと、収束値が y^{liquid} と等しくなる場合が出てくるのでこのようにした。その他の値は温度によって変えている。350℃以下では、DRLMAX=3.5, DRLMIN=1.5, DRVMAX=1, DRVMIN=0.02にしている。350℃より高温では、DRLMINとDRLMAXをDRLMIN=1.0, DRVMAX=1.5に変えている。
- (5) 5行目と6行目は、DRL, DRV, YVに関する初期推定値を示している。BC(1)はDRL, BC(2)はDRV, BC(3)はYVの初期推定値である。
- (6) 7行目は、初期推定値を用いて求めた次の計算値(FSUM)を示している。

$$\text{FSUM} = (\text{P}^{\text{vapor}}/\text{P}^{\text{liquid}} - 1)^2 + (\mu_w^{\text{vapor}}/\mu_w^{\text{liquid}} - 1)^2 \\ + (\mu_s^{\text{vapor}}/\mu_s^{\text{liquid}} - 1)^2$$

- (7) 9行目と10行目は、初期推定値から求められる新しい推定値とFSUMの値を示している。ICONとして示した値は収束条件を満たしていない未知数の数を示し、ITERATIONとして示した数は逐次近似計算の回数を表す。12行目から19行目についても同様である。
- (8) 21行目から24行目は、DRL, DRV, YVの計算結果を示している。
- (9) 26行目は、DRL, DRV, YVの計算結果を用いて計算した圧力（単位はbar）を液相と気相に分けて示している。計算結果は10のべき乗を用いる指数形式で表している。
- (10) 27行目は、DRLとDRVの計算結果を用いて計算した液相と気相の密度（単位は g cm^{-3} ）を液相と気相に分けて示している。計算結果は10のべき乗を用いる指数形式で表している。

入力段階で過飽和状態になる濃度を入力した場合には、

DRLとDRVとYVに関する問いかけの前に計算が始まる。例えば、300℃で塩化カリウムの重量モル濃度を20と入力した場合、計算が始まって次のように出力が出る。

1行目 Temperature(℃)=300.000

molality of KCl= +20.000000

2行目 空白

3行目 Supersaturated (or saturated) with KCl

4行目 Pressure=+4.887655D+001

Solubility=+15.62522

- (1) 1行目の温度と濃度は入力値を示す。
- (2) 3行目は、塩化カリウムに対して過飽和状態あるいは飽和状態であることを表している。
- (3) 4行目は、Hovey et al. (1990) から計算した飽和水蒸気圧が48.87655 barであることと、この温度における飽和濃度が $15.62522 \text{ mol kg}^{-1}$ であることを表している。Hovey達の式を用いて密度を計算することが可能ではあるが、結果の正確さが不明であるのでここでは求めている。

5. 計算プログラム中で用いている塩の式量と水の分子量および気体定数について

Hovey et al. (1990) と Tanger and Pitzer (1989) 中では塩（塩化カリウムと塩化ナトリウム）の式量や水の分子量が示されていない。1997年に出されたIUPACの勧告値（海老原, 1998）を用いて塩化カリウムの式量を74.551とおいた。水の分子量と気体定数は、Pitzer et al. (1984) 中で用いられている18.01534を分子量の値とし8.31440を気体定数の値としてプログラムで使用している。

さて、本論文の中ではHovey et al. (1990) と同じようにHaar et al. (1984) が与えた純水の状態方程式を用いている。澁江（2007a）中で記したようにHaar達は水の分子量を18.0152としておりPitzer et al. (1984) とは異なる分子量を用いている。さらに、気体定数の値として8.31441を用いている。澁江（2007a, b）中でHaar et al. (1984) とPitzer et al. (1984) 中で用いられている定数の食い違いについて論じた。そして、これらの食い違いが与える影響を補正した。この補正そのものに問題はないと考えているが、本論文ではそのような補正は行わない。この理由を以下に記す。Haar et al. (1984) とは異なる定数を用いた場合、塩化カリウムが溶解している水溶液には適用できても無限希釈状態における水溶液の性質に関する計算結果がHaar et al. (1984) と違ってくる。ただし、この食い違いは極めて小さい。これは、澁江（2007a, b）が示した無限希釈状態での塩化ナトリウムに関する熱力学的性質の計算値から明らかである。また、式(3)から明らかのように塩のモル分率が0である時の化学ポテンシャルは計算できない。つまり、本報告で示

した計算プログラムを純水に適用することはできない。Tanger and Pitzer (1989) と Hovey et al. (1990) は、いずれも、塩が溶解している水溶液の温度—圧力—組成の関係を回帰して b_{10} , b_{11} , b_{20} を求めたのであって、純水の飽和水蒸気圧を回帰したものではない。以上の理由から、いくつかの定数が Haar et al. (1984) が用いたものと違っていても問題はないと考えて Pitzer et al. (1984) が用いた定数値をそのまま用いる。澁江 (2007a, b) で行われている補正についても同様に考えることができるかもしれない。この点については、続編として予定している Tanger and Pitzer (1989) を用いる計算プログラムに関する報告中でさらに検討する。

6. 終わりに

Tanger と Pitzer が与えた計算式を用いて Hovey 達が与えた塩化カリウム水溶液の状態方程式を用いて、飽和水蒸気圧を計算するプログラムと計算方法の概略を示した。このプログラムで計算できる温度は300℃以上410℃までであり、濃度範囲は液相が塩化カリウムに飽和するまでの範囲である。

文献

- 海老原充 (1998) 元素の原子量と同位体組成1997. 地球化学, 32, 107–114.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Hemisphere Publishing Co., Tokyo, 320pp.
- Haas, J. L. Jr. (1970) An equation for the density of vapor-saturated NaCl–H₂O solutions from 75° to 325 °C. Am. J. Sci., 269, 489–493.
- Hovey, J. K., Pitzer, K. S., Tanger, J. C. IV, Bischoff, J. L., and Rosenbauer, R. J. (1990) Vapor–liquid phase equilibria of potassium chloride–water mixtures: equation-of-state representation for KCl–H₂O and NaCl–H₂O. J. Phys. Chem., 94, 1175–1179.
- Khaibullin, I. Kh. and Borisov, N. M. (1966) Experimental investigation of the thermal properties of aqueous and vapor solutions of sodium and potassium chlorides at phase equilibrium. High Temp., 4, 489–494.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984) Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 1–102.
- Potter, R. W. II., Babcock, R. S., and Czamanske, G. K. (1976) An investigation of the critical liquid–vapor properties of dilute KCl solutions. J. Soln. Chem., 5, 223–230.
- 澁江靖弘 (2003) H₂O+NaCl 系および H₂O+KCl 系熱

水溶液の飽和蒸気圧. 岩石鉱物科学, 32, 185–191.

澁江靖弘 (2007a) 300℃, 1000bar, 6mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の密度を計算するプログラム—Pitzer–Peiper–Busey 式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, 30, 115–128.

澁江靖弘 (2007b) 300℃, 1000bar, 濃度6mol/kg までの塩化ナトリウム水溶液の熱力学的性質を計算するプログラム—Pitzer–Peiper–Busey 式を用いて—. 兵庫教育大学研究紀要, 31, 83–92.

Tanger, J. C. IV and Pitzer, K. S. (1989) Thermodynamics of NaCl–H₂O: a new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 973–987.

Wagner, W. and Pruss, A. (1993) International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987). J. Phys. Chem. Ref. Data, 22, 783–787.

List 1 プログラムのリスト

```

10000 REM Calculation of vapor-liquid equilibrium for aqueous KCl solution
10050 REM Hovey et al. (1990)
10100 DEFDBL A-H, M-Z
10150 DIM G(40),II(40),JJ(40),BP(10),BQ(10)
10200 DIM ATZ(4),ADZ(4),AAT(4),AAD(4)
10250 DIM QR(11),QT(10),QZR(9),QZT(9),V(10),A(8),C(18)
10300 DIM COEF(10,10),BBC(10),BC(10)
10350 GOSUB *BLOCKDATA
10400 H2O=18.01534:KCL=74.551#:R=8.3144#
10450 RHOC=.322#:VC=H2O/RHOC/10
10500 INPUT "Input temperature (deg C)";TT
10550 IF TT<300 THEN GOTO 10500
10600 T=TT+273.15#
10650 TTT=T
10700 RT=R*T
10750 INPUT "Input molality of KCl in liquid phase";M
10800 LPRINT USING "Temperature(deg C)=+###.###      molality of KCl=+##.#####";TT,M
10850 LPRINT
10900 WLKCL=100*KCL*M/(1000+KCL*M)
10950 S=6509050/T/T-29128.5#/T+41.2623#+.0759889*T
11000 PVLS=-308.19+5.01055*TT-.0313178*TT*TT+9.29982D-005*TT*TT*TT
11050 PVLS=PVLS-1.19918D-007*TT*TT*TT+5.46864D-011*TT*TT*TT*TT*TT
11100 IF WLKCL<S THEN GOTO 11350
11150 LPRINT "Supersaturated (or saturated) with KCl"
11200 LPRINT USING "Pressure = +#.#####^      Solubility=+##.#####";PVLS,1000*S/(100-S)/KCL
11250 LPRINT : LPRINT : LPRINT : LPRINT
11300 GOTO 10500
11350 XL=M/(M+1000/H2O)
11400 YL=M*H2O/1000
11450 INPUT "Do you input intial estimates for DRL, DRV, and YV?  Input Y (or y) or N (n)";AS
11500 IF AS="N" OR AS="n" THEN GOTO 11950
11550 INPUT "DRL";DRL:INPUT "DRV";DRV:INPUT "YV";YV
11600 DELDL=1D-006:DELDV=1D-006:DELY=1D-006
11650 MYULS=0:MYUVS=0:MYULWATER=0:MYUVWATER=0
11700 REM Parameters of Hovey et al.
11750 B10=116989.96#-157.8381#*T+.06641785*T*T-3.039773*10000000/T
11800 B11=-4452.32#+2.11429#*T-1.958284#*10000000000000/T/T/T/T
11850 B20=-37956.21#+45.32167#*T-1.831384#*1D+020/T/T/T/T/T/T
11900 GOTO 14450
11950 TC=647.096
12000 IF TT=<350 THEN GOTO 12100
12050 TAU=1#-623.15#/TC:GOTO 12150
12100 TAU=1#-T/TC
12150 GOSUB *WPKCL
12200 DRL0=DAQ*(1#-WTL/100)/RHOC:DRV0=DWATERV/RHOC
12250 XV=1D-012:YV=XV/(1#+XV)
12300 DRL=0:DRV=0
12350 DELDL=1D-006:DELDV=1D-006:DELY=1D-006
12400 MYULS=0:MYUVS=0:MYULWATER=0:MYUVWATER=0
12450 REM Parameters of Hovey et al.
12500 B10=116989.96#-157.8381#*T+.06641785*T*T-3.039773*10000000/T
12550 B11=-4452.32#+2.11429#*T-1.958284#*10000000000000/T/T/T/T
12600 B20=-37956.21#+45.32167#*T-1.831384#*1D+020/T/T/T/T/T/T
12650 DRL=DRL0
12700 DRV=DRV0
12750 MYULS=RT*LOG(XL)+VC*((-1#)*B10/DRL+B11*(LOG(DRL)+1#/DRL))-2#*VC*YL*B20/DRL
12800 MYUVS=RT*LOG(YV)-RT*LOG(1#+YV)+VC*((-1#)*B10/DRV+B11*(LOG(DRV)+1#/DRV))-2#*VC*YV*B20/DRV
12850 DIFMYUS=MYUVS-MYULS
12900 DMYUSDY=RT/YV/(1#+YV)-2#*VC*B20/DRV
12950 IF ABS(DIFMYUS)<1D-010 THEN GOTO 13250
13000 IF ABS(DIFMYUS/DMYUSDY)<1D-021 THEN GOTO 13250
13050 YVDEC=DIFMYUS/DMYUSDY

```

```

13100 IF YVDEC<YV THEN GOTO 13200
13150 YVDEC=YVDEC*.5#:GOTO 13100
13200 YV=YV-YVDEC:GOTO 12800
13250 XV=YV/(1#+YV)
13300 X=0:PRES=0:PL=0:PV=0:PLD=0
13350 RHOV=DRV*RHOC
13400 X=RHOV
13450 GOSUB *WATER
13500 PV=PRES
13550 PV=PV+YV*(B10+B11*(DRV-1#))+YV*YV*B20
13600 RHOL=DRL*RHOC
13650 X=RHOL
13700 GOSUB *WATER
13750 PL=PRES
13800 PL=PL+YL*(B10+B11*(DRL-1#))+YL*YL*B20
13850 DIFPLV=PL-PV
13900 RHOLD=(DRL+DELDL)*RHOC
13950 X=RHOLD
14000 GOSUB *WATER
14050 PLD=PRES
14100 PLD=PLD+YL*(B10+B11*((DRL+DELDL)-1#))+YL*YL*B20
14150 DPDDL=(PLD-PL)/DELDL
14200 IF ABS(DIFPLV/DPDDL)<1D-010 THEN GOTO 14450
14250 DRLDEC=DIFPLV/DPDDL
14300 IF DRL>DRLDEC THEN GOTO 14400
14350 DRLDEC=.5#*DRLDEC:GOTO 14300
14400 DRL=DRL-DRLDEC:GOTO 13600
14450 GOSUB *SOLUTION
14500 LPRINT
14550 DRL=BC(1):DRV=BC(2):YV=BC(3)
14600 GOSUB *FUNC
14650 RHOLIQUID=(H2O+YL*KCL)*RHOC*DRL/H2O
14700 RHOVAPOR=(H2O+YV*KCL)*RHOC*DRV/H2O
14750 LPRINT USING"Pressure  liquid=+#.#####^vapor=+#.#####^";PL,PV
14800 LPRINT USING"Density  liquid=+#.#####^vapor=+#.#####^";RHOLIQUID,RHOVAPOR
14850 LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT
14900 GOTO 10500
14950 *WPKCL
15000 REM Densities of liquid and vapor under vapor-saturation
15050 WL1=1.99274064:WL2=1.09965342:WL3=-.510839303:WL4=-1.75493479#:WL5=-45.5170352:
WL6=-674694.45#
15100 WV1=-2.0315024:WV2=-2.6830294:WV3=-5.38626492#:WV4=-17.2991605:WV5=-44.7586581#
:WV6=-63.9201063
15150 DL=1#+WL1*EXP((1#/3#)*LOG(TAU))+WL2*EXP((2#/3#)*LOG(TAU))+WL3*EXP((5#/3#)*LOG(TAU))
+WL4*EXP((16#/3#)*LOG(TAU))+WL5*EXP((43#/3#)*LOG(TAU))+WL6*EXP((110/3#)*LOG(TAU))
15200 DL=RHOC*DL
15250 DV=WV1*EXP((2#/6#)*LOG(TAU))+WV2*EXP((4#/6#)*LOG(TAU))+WV3*EXP((8#/6#)*LOG(TAU))
+WV4*EXP((18#/6#)*LOG(TAU))+WV5*EXP((37#/6#)*LOG(TAU))+WV6*EXP((71#/6#)*LOG(TAU))
15300 DV=RHOC*EXP(DV):DWATERV=DV
15350 REM Haas equation
15400 BA1=-940.409:BA2=1716.28#:BA3=-774.341#:BA4=-126.905:BA5=116.456#
15450 VCON=3.106
15500 V0=1#/DL
15550 D1=1000*V0+M*BA1+M*BA2*V0+M*BA3*V0*V0
+(BA4+BA5*V0)*V0*V0*M*SQR(M)/(VCON-V0)/(VCON-V0)
15600 DAQ=(1000+KCL*M)/D1
15650 RETURN
15700 *WATER
15750 GIB=0
15800 RTG=GASCON*T
15850 REM BBT
15900 V(1)=1#
15950 FOR I=2 TO 10
16000 V(I)=V(I-1)*TZ/T

```



```

16050 NEXT I
16100 B1=BP(1)+BP(2)*LOG(1#/V(2))
16150 B2=BQ(1)
16200 FOR I=3 TO 10
16250 B1=B1+BP(I)*V(I-1)
16300 B2=B2+BQ(I)*V(I-1)
16350 NEXT I
16400 DD=X
16450 D=DD*FD
16500 REM QQTD
16550 QR(1)=0
16600 Q5=0
16650 Q=0
16700 AR=0
16750 E=EXP(-AA*D)
16800 Q10=D*D*E
16850 Q20=1#-E
16900 QR(2)=Q10
16950 V=TZ/T
17000 QT(1)=T/TZ
17050 FOR I=2 TO 10
17100 QR(I+1)=QR(I)*Q20
17150 QT(I)=QT(I-1)*V
17200 NEXT I
17250 FOR I=1 TO INC
17300 K=II(I)+1
17350 L=JJ(I)
17400 IZZ=K
17450 QZR(K-1)=QR(K+1):QZT(L)=QT(L+1):QZR(K)=QR(K+2):QZT(L+1)=QT(L+2)
17500 QP=G(I)*AA*QZR(K-1)*QZT(L)
17550 Q=Q+QP
17600 AR=AR+G(I)*QZR(K)*QZT(L)/Q10/CDBL(IZZ)/RTG
17650 NEXT I
17700 QP=0
17750 FOR J=37 TO 40
17800 IF G(J)=0 THEN GOTO 18900
17850 K=II(J)
17900 KM=JJ(J)
17950 DDZ=ADZ(J-36)
18000 DEL=D/DDZ-1#
18050 IF ABS(DEL)<1D-010 THEN DEL=1D-010
18100 DDQQ=DEL*DEL
18150 EX1=-AAD(J-36)*(DEL^CDBL(K))
18200 DEX=EXP(EX1)*(DEL^CDBL(KM))
18250 ATT=AAT(J-36)
18300 TX=ATZ(J-36)
18350 TAU=T/TX-1#
18400 EX2=-ATT*TAU*TAU
18450 TEX=EXP(EX2)
18500 Q10=DEX*TEX
18550 QM=CDBL(KM)/DEL-CDBL(K)*AAD(J-36)*(DEL^CDBL((K-1)))
18600 FCT=QM*D*D*Q10/DDZ
18650 QP=QP+G(J)*FCT
18700 AR=AR+Q10*G(J)/RTG
18750 NEXT J
18800 Q=Q+QP
18850 REM BASEDT
18900 Y=.25#*B1*D
18950 XX=1#-Y
19000 Z0=(1#+G1*Y+G2*Y*Y)/XX/XX/XX
19050 Z=Z0+4#*Y*(B2/B1-GF)
19100 AB=-LOG(XX)-(G2-1#)/XX+28.16666667#/XX/XX+4#*Y*(B2/B1-GF)+15.166666667#
+LOG(D*T*GASCON/.101325)
19150 GB=AB+Z

```

```

19200 BASEF=Z
19250 ZBASE=BASEF
19300 PRES=FP*(RTG*D*ZBASE+Q)
19350 Z=BASEF+Q/RTG/D
19400 REM THERMDT
19450 TIDEAL=T/100
19500 TL=LOG(TIDEAL)
19550 GI=-(C(1)/TIDEAL+C(2))*TL
19600 FOR I=3 TO 18
19650 GI=GI-C(I)*(TIDEAL^CDBL((I-6)))
19700 NEXT I
19750 AI=GI-1#
19800 AD=AB+AR+AI-UREF/T+SREF
19850 GD=AD+Z
19900 GIB=GD*RTG*FH
19950 RETURN
20000 *FUNC
20050 FSUMI=0
20100 GIB=0: PRES=0: PV=0: PL=0: X=0: DIFP=0: DIFMYUKCL=0: DIFMYUWATER=0
20150 DRL=BBC(1): DRV=BBC(2): YV=BBC(3)
20200 RHOV=DRV*RHOC
20250 X=RHOV
20300 GOSUB *WATER
20350 GIBV=GIB
20400 PV=PRES
20450 PV=PV+YV*(B10+B11*(DRV-1#))+YV*YV*B20
20500 RHOL=DRL*RHOC
20550 X=RHOL
20600 GOSUB *WATER
20650 GIBL=GIB
20700 PL=PRES
20750 PL=PL+YL*(B10+B11*(DRL-1#))+YL*YL*B20
20800 DIFP=PV-PL
20850 RHOVD=(DRV+DEL DV)*RHOC
20900 X=RHOVD
20950 GOSUB *WATER
21000 GIBVD=GIB
21050 PVD=PRES
21100 PVD=PVD+YV*(B10+B11*((DRV+DEL DV)-1#))+YV*YV*B20
21150 DPDDV=(PVD-PV)/DEL DV
21200 DPDY=B10+B11*(DRV-1#)+2#*YV*B20
21250 RHOLD=(DRL+DEL DL)*RHOC
21300 X=RHOLD
21350 GOSUB *WATER
21400 GIBLD=GIB
21450 PLD=PRES
21500 PLD=PLD+YL*(B10+B11*((DRL+DEL DL)-1#))+YL*YL*B20
21550 DPDDL=(-1#)*(PLD-PL)/DEL DL
21600 MYULS=RT*LOG(XL)+VC*((-1#)*B10/DRL+B11*(LOG(DRL)+1#/DRL))-2#*VC*YL*B20/DRL
21650 MYUVS=RT*LOG(YV)-RT*LOG(1#+YV)+VC*((-1#)*B10/DRV+B11*(LOG(DRV)+1#/DRV))-2#*VC*YV*B20/DRV
21700 DIFMYUS=MYUVS-MYULS
21750 DMYUSDDL=(-1#)*VC*B11/DRL-VC*(B10-B11+2#*YL*B20)/DRL/DRL
21800 DMYUSDDV=VC*B11/DRV+VC*(B10-B11+2#*YV*B20)/DRV/DRV
21850 DMYUSDY=RT/YV/(1#+YV)-2#*VC*B20/DRV
21900 MYULWATER=GIBL+YL*VC*(B10/DRL+B11*(1#-1/DRL))+2#*VC*YL*YL*B20/DRL+RT*LOG(1#-XL)
21950 MYUVWATER=GIBV+YV*VC*(B10/DRV+B11*(1#-1/DRV))+2#*VC*YV*YV*B20/DRV-RT*LOG(1#+YV)
22000 DIFMYUWATER=MYUVWATER-MYULWATER
22050 DMYUWATERDDL=(-1#)*(GIBLD-GIBL)/DEL DL+YL*VC*(B10-B11+2#*YL*B20)/DRL/DRL
22100 DMYUWATERDDV=(GIBVD-GIBV)/DEL DV-YV*VC*(B10-B11+2#*YV*B20)/DRV/DRV
22150 DMYUWATERDY=VC*(B10/DRV+B11*(1#-1/DRV))+4#*YV*VC*B20/DRV-RT/(1#+YV)
22200 FSUMI=(PV/PL-1#)*(PV/PL-1#)+(MYUVS/MYULS-1#)*(MYUVS/MYULS-1#)
+(MYUVWATER/MYULWATER-1#)*(MYUVWATER/MYULWATER-1#)
22250 RETURN

```

```

22300 *SOLUTION
22350 REM Non-linear equation
22400 REM Main routine
22450 REM Unknowns=KK
22500 EPS=1D-005:IMAX=100:AL=1#:KK=3
22550 DRLMAX=3.5#:DRLMIN=1.5#:DRVMAX=1#:DRVMIN=.02:YVMIN=1D-012
22600 YVMAX=YL-.001
22650 IF TT=<350 THEN GOTO 22750
22700 DRLMIN=1#:DRVMAX=1.5#:GOTO 22750
22750 LPRINT USING"Eps=+#.##^";EPS
22800 LPRINT USING"DRLMAX=+#.## DRLMIN=+#.## DRVMAX=+#.## DRVMIN=+#.##
YVMAX=+#.##^ YVMIN=+#.##^";DRLMAX,DRLMIN,DRVMAX,DRVMIN,YVMAX,YVMIN
22850 BC(1)=DRL:BC(2)=DRV:BC(3)=YV
22900 LPRINT"Initial estimate"
22950 FOR I=1 TO KK
23000 LPRINT USING"BC(1)=+#.#####^";I,BC(I);
23050 NEXT I
23100 LPRINT
23150 FOR I=1 TO KK:BBC(I)=BC(I):NEXT I
23200 GOSUB *FUNC
23250 LPRINT USING"Initial FSUM=+#.#####^";FSUMI
23300 LPRINT
23350 FSUM=FSUMI
23400 ICON=KK:ITER=1
23450 GOSUB *BCSOLV
23500 LPRINT USING"ICON=## FSUM=+#.#####^ ITERATION=###";ICON,FSUM,ITER
23550 ITER=ITER+1:AL=1#
23600 FOR J=1 TO KK:LPRINT USING"BC(1)= +#.#####^";J,BC(J);NEXT J:LPRINT
23650 IF ITER>IMAX THEN ICON=-1
23700 LPRINT
23750 IF ICON>0 THEN GOTO 23450
23800 IF ICON=0 THEN GOTO 23950
23850 IF ICON=-1 THEN GOTO 23900
23900 LPRINT "Function improvement possible"
23950 LPRINT "Solution"
24000 FOR J=1 TO KK
24050 LPRINT USING"BC(1)= +.#####^";J,BC(J)
24100 NEXT J
24150 RETURN
24200 REM Subroutine BCSOLV
24250 *BCSOLV
24300 KP1=KK+1
24350 FOR I=1 TO KK:FOR J=1 TO KP1:COEF(I,J)=0:NEXT J:NEXT I
24400 FOR I=1 TO KK:BBC(I)=BC(I):NEXT I
24450 GOSUB *FUNC
24500 COEF(1,KP1)=(-1#)*DIFP:COEF(2,KP1)=(-1#)*DIFMYUS:COEF(3,KP1)=(-1#)*DIFMYUWATER
24550 COEF(1,1)=DPDDL:COEF(1,2)=DPDDV:COEF(1,3)=DPDY
24600 COEF(2,1)=DMYUSDDL:COEF(2,2)=DMYUSDDV:COEF(2,3)=DMYUSDY
24650 COEF(3,1)=DMYUWATERDDL:COEF(3,2)=DMYUWATERDDV:COEF(3,3)=DMYUWATERDY
24700 REM Solve correction equation
24750 FOR ISL1=1 TO KK
24800 ISL2=ISL1+1
24850 FOR ISL3=ISL2 TO KP1
24900 COEF(ISL1,ISL3)=COEF(ISL1,ISL3)/COEF(ISL1,ISL1)
24950 NEXT ISL3
25000 FOR ISL3=1 TO KK
25050 IF ISL1<>ISL3 THEN GOTO 25150
25100 GOTO 25300
25150 FOR ISL4=ISL2 TO KP1
25200 COEF(ISL3,ISL4)=COEF(ISL3,ISL4)-COEF(ISL1,ISL4)*COEF(ISL3,ISL1)
25250 NEXT ISL4
25300 NEXT ISL3
25350 NEXT ISL1
25400 FOR J1=1 TO KK

```

```

25450 BBC(J1)=BC(J1)+COEF(J1,KP1)
25500 NEXT J1
25550 ICON=0
25600 IF BBC(1)>DRLMIN THEN GOTO 25700
25650 BBC(1)=DRLMIN:GOTO 25800
25700 IF BBC(1)<DRLMAX THEN GOTO 25800
25750 BBC(1)=DRLMAX
25800 IF BBC(2)>DRVMIN THEN GOTO 25900
25850 BBC(2)=DRVMIN:GOTO 26000
25900 IF BBC(2)<DRVMAX THEN GOTO 26000
25950 BBC(2)=DRVMAX
26000 IF BBC(3)>YVMIN THEN GOTO 26100
26050 BBC(3)=YVMIN:GOTO 26200
26100 IF BBC(3)<YVMAX THEN GOTO 26200
26150 BBC(3)=YVMAX
26200 GOSUB *FUNC
26250 IF FSUMI<FSUM THEN FSUM=FSUMI:GOTO 27400
26300 AL=AL*1#/2#
26350 FOR J1=1 TO KK
26400 BBC(J1)=BC(J1)+AL*COEF(J1,KP1)
26450 NEXT J1
26500 IF BBC(1)>DRLMIN THEN GOTO 26600
26550 BBC(1)=DRLMIN:GOTO 26700
26600 IF BBC(1)<DRLMAX THEN GOTO 26700
26650 BBC(1)=DRLMAX
26700 IF BBC(2)>DRVMIN THEN GOTO 26800
26750 BBC(2)=DRVMIN:GOTO 26900
26800 IF BBC(2)<DRVMAX THEN GOTO 26900
26850 BBC(2)=DRVMAX
26900 IF BBC(3)>YVMIN THEN GOTO 27000
26950 BBC(3)=YVMIN:GOTO 27100
27000 IF BBC(3)<YVMAX THEN GOTO 27100
27050 BBC(3)=YVMAX
27100 GOSUB *FUNC
27150 IF FSUMI<FSUM THEN FSUM=FSUMI:GOTO 27400
27200 AL=AL*.5#
27250 IF AL>1D-008 OR AL<-1D-008 THEN GOTO 26350
27300 IF AL>=-1D-008 AND AL<0 THEN LPRINT "Failed. ":END
27350 AL=-1:GOTO 26350
27400 FOR I=1 TO KK
27450 IF ABS(COEF(I,KP1)/BBC(I))>=EPS THEN ICON=ICON+1
27500 NEXT I
27550 FOR I=1 TO KK:BC(I)=BBC(I):NEXT I
27600 RETURN
27650 *BLOCKDATA
27700 FOR I=1 TO 4:READ ATZ(I):NEXT I
27750 DATA 640#,640#,641.6#,270#
27800 FOR I=1 TO 4:READ ADZ(I):NEXT I
27850 DATA 0.319#,0.319#,0.319#,1.55#
27900 FOR I=1 TO 4:READ AAT(I):NEXT I
27950 DATA 2.0D04,2.0D04,4.0D04,25.0#
28000 FOR I=1 TO 4:READ AAD(I):NEXT I
28050 DATA 34.0#,40.0#,30.0#,1.05D03
28100 WM=18.01534:GASCON=.461518#:TZ=647.073:AA=1#:INC=36
28150 UREF=-4328.455039:SREF=7.6180802
28200 G1=11#:G2=44.333333333333#:GF=3.5#
28250 FOR I=1 TO 10:READ BP(I):NEXT I
28300 DATA 0.7478629#,-0.3540782#,0.0#,0.0#,0.007159876#,0.0#,-0.003528426#,0.0#,0.0#,0.0#
28350 FOR I=1 TO 10:READ BQ(I):NEXT I
28400 DATA 1.1278334#,0.0#,-0.5944001#,-5.010996#,0.0#,0.63684256#,0.0#,0.0#,0.0#,0.0#
28450 FOR I=1 TO 40:READ G(I):NEXT I
28500 DATA -5.3062968529023D+002,2.2744901424408D+003,7.8779333020687D+002
28550 DATA -6.9830527374994D+001,1.7863832875422D+004,-3.9514731563338D+004
28600 DATA 3.3803884280753D+004,-1.3855050202703D+004,-2.5637436613260D+005

```

300℃から410℃における塩化カリウム—水系の気液平衡

```

28650 DATA 4.8212575981415D+005,-3.4183016969660D+005,1.2223156417448D+005
28700 DATA 1.1797433655832D+006,-2.1734810110373D+006,1.0829952168620D+006
28750 DATA -2.5441998064049D+005,-3.1377774947767D+006,5.2911910757704D+006
28800 DATA -1.3802577177877D+006,-2.5109914369001D+005,4.6561826115608D+006
28850 DATA -7.2752773275387D+006,4.1774246148294D+005,1.4016358244614D+006
28900 DATA -3.1555231392127D+006,4.7929666384584D+006,4.0912664781209D+005
28950 DATA -1.3626369388386D+006,6.9625220862664D+005,-1.0834900096447D+006
29000 DATA -2.2722827401688D+005,3.8365486000660D+005,6.8833257944332D+003
29050 DATA 2.1757245522644D+004,-2.6627944829770D+003,-7.0730418082074D+004
29100 DATA -0.225#,-1.68#,0.055#,-93.0#
29150 FOR I=1 TO 40:READ II(I):NEXT I
29200 DATA 0,0,0,0,1,1,1,1,2,2,2,2,3,3,3,3,4,4,4,4,5,5,5,5,6,6,6,6,8,8,8,8,2,2,0,4,2,2,2,4
29250 FOR I=1 TO 40:READ JJ(I):NEXT I
29300 DATA 2,3,5,7,2,3,5,7,2,3,5,7,2,3,5,7,2,3,5,7,2,3,5,7,2,3,5,7,1,4,4,4,0,2,0,0
29350 FOR I=1 TO 18:READ C(I):NEXT I
29400 DATA 1.9730271018D+001,2.09662681977D+001,-4.83429455355D-001,6.05743189245D+000,
2.256023885D+001,-9.87532442D+000,-4.3135538513D+000,4.58155781D-001
29450 DATA -4.7754901883D-002,4.1238460633D-003,-2.7929052852D-004
29500 DATA 1.4481695261D-005,-5.6473658748D-007,1.6200446D-008,-3.303822796D-010,
4.51916067368D-012,-3.70734122708D-014,1.37546068238D-016
29550 FD=1#:FP=10:FH=18.01534
29600 RETURN

```