

250°C から600°C における塩化ナトリウム—水系の気液平衡

Vapor—liquid equilibria of the NaCl—H₂O system in the temperature range 250°—600°C

澁江 靖 弘*

SHIBUE Yasuhiro

250°C から600°C における塩化ナト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 Tanger と Pitzer の式 (Tanger and Pitzer, 1989, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 973) に基づいている。また, 300°C までの気液平衡関係は Pitzer et al. (1984, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 1) の式を用いて計算することもできる。これと関連して, Pitzer et al. (1984) 中の経験的係数を検討した。

キーワード: 塩化ナトリウム水溶液, 気液平衡

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

1. はじめに

Tanger and Pitzer (1989) は250°C 以上600°C 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, 状態方程式を用いて温度—圧力—組成の関係などを求めた。本報告では, Tanger and Pitzer (1989) が与えた式を用いて塩化ナト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。先に筆者は Hovey et al. (1990) が Tanger—Pitzer 式を塩化カリウム水溶液に適用して求めた計算式を用いるプログラムを報告した (澁江, 2012)。そこで, 澁江 (2012) 中で記した内容と重複する部分は簡略化して報告する。

塩化ナトリウム水溶液の飽和水蒸気圧は, 澁江 (2010) の方法を用いて Pitzer et al. (1984) が与えた塩化ナトリウム水溶液の浸透係数を求める式からも計算できる。澁江 (2007a, b) は Pitzer et al. (1984) 中のパラメータに訂正を加えたが, この訂正について再検討を行う。

2. Tanger—Pitzer 式

Tanger and Pitzer (1989) の理論を澁江 (2012) が示している。しかしながら, 飽和水蒸気圧の計算方法を示す際に理論式に触れる必要があるため, ここで繰り返して示す。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。

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

そして, 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}) で割る。このようにして得られた値を 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 Tanger and Pitzer (1989) は Haar et al. (1984) の式を用いた。そして, 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。

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

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

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。

塩化ナトリウム水溶液に関する b_{10} , b_{11} , b_{20} の計算式は次の通りである (Tanger and Pitzer, 1989)。

$$b_{10} = -29984.4 + 19.0285T + 6.65541 \cdot 10^{12} T^{-3} - 1.20069 \cdot 10^{18} T^{-5} \quad (5)$$

$$b_{11} = 3928.3 - 10.5947T - 6.0751 \cdot 10^{38} T^{-13} \quad (6)$$

$$b_{20} = 14121.9 - 27.0731T - 2.57142 \cdot 10^{23} T^{-7} \quad (7)$$

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。計算方法は、澁江 (2012) が示したものとほぼ同じである。

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ナトリウム濃度と飽和水蒸気圧の値を Bischoff (1991) が与えている。そこで、Bischoff (1991) 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。なお、Tanger and Pitzer (1989) も3相平衡条件を与えているが、Bischoff (1991) の方が実験結果を詳細に検討している。

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。液相と気相中での塩の 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つの等式を用いて逐次近似を繰り返して解を得る。澁江 (2012) と同じように、 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

近似を繰り返す。

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

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

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

3.2 気相の組成、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 (2012) 中で示した初期推定値の計算方法を用いる。

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。

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。

手順の(1)と(2)で行う d^{vapor} の初期推定値の計算、手順の(4)で行う y^{vapor} の初期推定値の計算、手順の(5)で行う d^{liquid} の初期推定値の計算は澁江 (2012) 中で示した方法で行った。繰り返しになるので、ここでは省略する。

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1kg中に m モルの塩が溶解している水溶液の1g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における純水1g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1g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 v_{aq} を次式で表すことを考える (澁江, 2003)。

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

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

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、塩化ナトリウム水溶液に関しては次の文献値を使用した。Pitzer et al. (1984) より、100℃, 120℃, 140℃, 160℃, 180℃ における 0.1 mol kg^{-1} , 0.25 mol kg^{-1} , 0.5 mol kg^{-1} , 0.75 mol kg^{-1} , 1.0 mol kg^{-1} , 2.0 mol kg^{-1} , 3.0 mol kg^{-1} , 4.0 mol kg^{-1} , 5.0 mol kg^{-1} の各濃度条件における密度の値を用いた。Abdulagatov et al. (1998) より、473 K, 493 K, 513 K, 533 K, 553 K, 573 K, 593 K, 613 K における 1 wt.%, 5.002 wt.%, 10 wt.%, 20.01 wt.%, 25.01 wt.% 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、塩化ナトリウムの M_s を58.4428としている。5つの経験的係数 (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5) の計算結果は、 $c_1 = -398.216$, $c_2 = 821.770$, $c_3 = -407.860$, $c_4 = -44.9495$, $c_5 = 51.3658$ となった (澁江, 2003)。

ここで、参考にした密度の値を ρ^{ref} 、計算値を ρ^{calc} と表して、AAD (average absolute deviation) 値を次のように定義する。

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

式(15)の右辺中の N は参考にした密度に関する文献値の数 (85) である。計算結果のAAD値は2.1%になった。澁江 (2003) 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を示していないが、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いる。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ず、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良い。

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では25 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、液相中の塩化ナトリウムの濃度は非常に高くなる。300℃の時ですら37.50 wt.%である (Bischoff, 1991, Table 1)。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腦組の BASIC/98[®] で作成した。プログラムリストを List 1として示す。List 1中で「サブルーチン (*□□□)」と記した部分は、澁江 (2012) 中で示したサブルーチン (*□□□) と同じであることを示しており、行番号を適切に変換してそのまま使用している。

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く。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250℃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 NaCl in liquid phase?”

液相中での塩化ナト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)、気相中での塩化ナトリウムの 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350℃、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)=350.000

molality of NaCl=+1.0000000

2行目 空白

3行目 Eps=+1.00D-005

4行目 DRLMAX=+3.50 DRLMIN=+1.50

DRVMAX=+1.00 DRVMIN=+0.02
 YVMAX=+1.70D-002 YVMIN=+1.00D-012
 5行目 Initial estimate
 6行目 BC(1)=1.9816D+000 BC(2)=+3.5267D-001
 BC(3)=+2.5391D-005
 7行目 Initial FSUM=+4.065754D-004
 8行目 空白
 9行目 ICON= 3 FSUM=+2.193871D-004
 ITERATION= 1
 10行目 BC(1)=1.9777D+000 BC(2)=+3.2694D-001
 BC(3)=+1.8542D-005
 11行目 空白
 12行目 ICON= 3 FSUM=+1.660108D-006
 ITERATION= 2
 15行目 BC(1)=1.9741D+000
 BC(2)=+3.1140D-001 BC(3)=+1.6092D-005
 14行目 空白
 15行目 ICON= 3 FSUM=+9.547353D-010
 ITERATION= 3
 16行目 BC(1)=1.9742D+000 BC(2)=+3.1265D-001
 BC(3)=+1.6435D-005
 17行目 空白
 18行目 ICON= 2 FSUM=+6.195333D-017
 ITERATION= 4
 19行目 BC(1)=1.9742D+000 BC(2)=+3.1266D-001
 BC(3)=+1.6440D-005
 20行目 空白
 21行目 ICON= 0 FSUM=+1.047697D-024
 ITERATION= 5
 22行目 BC(1)=1.9742D+000 BC(2)=+3.1266D-001
 BC(3)=+1.6440D-005
 23行目 空白
 24行目 Solution
 25行目 BC(1)= +1.9741570408D+000
 26行目 BC(2)= +3.1265650266D-001
 27行目 BC(3)= +1.6440059701D-005
 28行目 空白
 29行目 Pressure liquid=+1.589579D+002
 vapor=+1.589579D+002
 30行目 Density liquid=+6.728292D-001
 vapor=+1.006808D-001
 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。値は10のべき乗を用いる指数形式で表している。1.00D-005と記しているの、Eps は 10^{-5} である。
- (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540℃以下では、DRLMIN=0.5, DRVMAX=2, 540℃より高温では、DRLMIN=0.5, DRVMAX=2.5にしている。
 (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、初期推定値を用いた次の計算値(FSUM)を示している。

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

- (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22行目についても同様である。
- (8) 24行目から27行目は、DRL, DRV, YV の計算結果を示している。
- (9) 29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。
- (10) 30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。

なお、逐次近似の回数が100回を超えてしまった場合には BC(1), BC(2), BC(3) の計算結果に「Function improvement possible」と印字するようになっている。

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、350℃で塩化ナト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(℃)=350.000
 molality of NaCl=+20.0000000
 2行目 空白
 3行目 Supersaturated (or saturated) with NaCl
 4行目 Pressure=+1.063939D+002

Solubility = +12.370801

- (1) 1 行目の温度と濃度は入力値を示す。
- (2) 3 行目は、塩化ナト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、Bischoff (1991) から計算した飽和水蒸気圧が106.3939 bar であることと、この温度における飽

和濃度が12.370801 mol kg⁻¹であることを表している。Bischoff (1991)はこの時の密度も求められるようにしている。また、Tanger and Pitzer (1989) からも密度を計算することができる。Tanger and Pitzer (1989) の式から求められる密度の値に不確かさが大きいので、ここでは計算していない。

List 1 プログラムのリスト

```

1000 REM Calculation of vapor-liquid equilibrium for aqueous NaCl solution
10050 REM Tanger and Pitzer (1989)
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 COEF(10,10),BBC(10),BC(10)
10300 DIM QR(11),QT(10),QZR(9),QZT(9),V(10),A(8),C(18)
10350 GOSUB *BLOCKDATA
10400 H2O=18.01534;NACL=58.4428#:R=8.3144#
10450 RHOC=.322#:VC=H2O/RHOC/10
10500 INPUT "Input temperature (deg C)";TT
10550 IF TT<250 THEN GOTO 10500
10600 T=TT+273.15#
10650 TTT=T
10700 RT=R*T
10750 INPUT "Input molality of NaCl in liquid phase";M
10800 LPRINT USING "Temperature(deg C)=####.###      molality of NaCl=+###.#####";TT,M
10850 LPRINT
10900 WLNACL=100*NACL*M/(1000+NACL*M)
10950 REM Bischoff (1991)
11000 S=23.637#+.057798*TT-.0002132*TT*TT+7.5213D-007*TT*TT*TT-5.355D-010*TT*TT*TT*TT
11050 PBISCHOFF=41.749#+1.2125#*TT+.0136213*TT*TT-7.52333D-005*TT*TT*TT+2.19664D-007*TT*TT*TT*TT
11100 PBISCHOFF=PBISCHOFF-2.82583D-010*TT*TT*TT*TT*TT+1.27231D-013*TT*TT*TT*TT*TT*TT
11150 IF WLNACL<S THEN GOTO 11400
11200 LPRINT "Supersaturated (or saturated) with NaCl"
11250 LPRINT USING "Pressure = +#.#####^ ^ ^ ^ Solubility=+###.#####";PBISCHOFF,1000*S/(100-S)/NACL
11300 LPRINT : LPRINT : LPRINT : LPRINT
11350 GOTO 10500
11400 XL=M/(M+1000/H2O)
11450 YL=M*H2O/1000
11500 INPUT "Do you input initial estimates for DRL, DRV, and YV?  Input Y (or y) or N (n)";AS
11550 IF AS="N" OR AS="n" THEN GOTO 12000
11600 INPUT "DRL";DRL:INPUT "DRV";DRV:INPUT "YV";YV
11650 DELDL=1D-006:DELDV=1D-006:DELY=1D-006
11700 MYULS=0:MYUVS=0:MYULWATER=0:MYUVWATER=0
11750 REM Parameters of Tanger and Pitzer
11800 B10=-29984.4#+19.0285*T+6.65541#*(10000/T)*(10000/T)*(10000/T)
-1.20069*1000*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)
11850 B11=3928.3#-10.5947*T-.60751*(1000/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)
*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)
11900 B20=14121.9#-27.0731*T-257.142#*(1000/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)
11950 GOTO 14500
12000 TC=647.096
12050 IF TT=<350 THEN GOTO 12150
12100 TAU=1#-623.15#/TC:GOTO 12200
12150 TAU=1#-T/TC
12200 GOSUB *WPNAACL
12250 DRL0=DAQ*(1#-WTL/100)/RHOC:DRV0=DWATERV/RHOC
12300 XV=1D-012:YV=XV/(1#+XV)
12350 DRL=0:DRV=0
12400 DELDL=1D-006:DELDV=1D-006:DELY=1D-006
12450 MYULS=0:MYUVS=0:MYULWATER=0:MYUVWATER=0
12500 REM Parameters of Tanger and Pitzer
12550 B10=-29984.4#+19.0285*T+6.65541#*(10000/T)*(10000/T)*(10000/T)
-1.20069*1000*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)*(1000/T)
12600 B11=3928.3#-10.5947*T-.60751*(1000/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)
*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)
12650 B20=14121.9#-27.0731*T-257.142#*(1000/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)*(1000000/T/T)

```

```

12700 DRL=DRL0
12750 DRV=DRV0
12800 MYULS=RT*LOG(XL)+VC*((-1#)*B10/DRL+B11*(LOG(DRL)+1#/DRL))-2#*VC*YL*B20/DRL
12850 MYUVS=RT*LOG(YV)-RT*LOG(1#+YV)+VC*((-1#)*B10/DRV+B11*(LOG(DRV)+1#/DRV))
-2#*VC*YV*B20/DRV
12900 DIFMYUS=MYUVS-MYULS
12950 DMYUSDY=RT/YV/(1#+YV)-2#*VC*B20/DRV
13000 IF ABS(DIFMYUS)<1D-010 THEN GOTO 13300
13050 IF ABS(DIFMYUS/DMYUSDY)<1D-021 THEN GOTO 13300
13100 YVDEC=DIFMYUS/DMYUSDY
13150 IF YVDEC<YV THEN GOTO 13250
13200 YVDEC=YVDEC*.5#:GOTO 13150
13250 YV=YV-YVDEC:GOTO 12850
13300 XV=YV/(1#+YV)
13350 X=0:PRES=0:PL=0:PV=0:PLD=0
13400 RHOV=DRV*RHOC
13450 X=RHOV
13500 GOSUB *WATER
13550 PV=PRES
13600 PV=PV+YV*(B10+B11*(DRV-1#))+YV*YV*B20
13650 RHOL=DRL*RHOC
13700 X=RHOL
13750 GOSUB *WATER
13800 PL=PRES
13850 PL=PL+YL*(B10+B11*(DRL-1#))+YL*YL*B20
13900 DIFPLV=PL-PV
13950 RHOLD=(DRL+DELDL)*RHOC
14000 X=RHOLD
14050 GOSUB *WATER
14100 PLD=PRES
14150 PLD=PLD+YL*(B10+B11*((DRL+DELDL)-1#))+YL*YL*B20
14200 DPDDL=(PLD-PL)/DELDL
14250 IF ABS(DIFPLV/DPDDL)<1D-010 THEN GOTO 14500
14300 DRLDEC=DIFPLV/DPDDL
14350 IF DRL>DRLDEC THEN GOTO 14450
14400 DRLDEC=.5#*DRLDEC:GOTO 14350
14450 DRL=DRL-DRLDEC:GOTO 13650
14500 GOSUB *SOLUTION
14550 LPRINT
14600 DRL=BC(1):DRV=BC(2):YV=BC(3)
14650 GOSUB *FUNC
14700 RHOLIQUID=(H2O+YL*NACL)*RHOC*DRL/H2O
14750 RHOVAPOR=(H2O+YV*NACL)*RHOC*DRV/H2O
14800 LPRINT USING"Pressure liquid=+#.#####^" vapor=+#.#####^";PL,PV
14850 LPRINT USING"Density liquid=+#.#####^" vapor=+#.#####^";RHOLIQUID,RHOVAPOR
14900 LPRINT :LPRINT : LPRINT: LPRINT
14950 GOTO 10500
15000 *WPNACL
15050 REM Densities of liquid and vapor under vapor-saturation
15100 WL1=1.99274064:WL2=1.09965342:WL3=-.510839303:WL4=-1.75493479#:WL5=-45.5170352
:WL6=-674694.45#
15150 WV1=-2.0315024:WV2=-2.6830294:WV3=-5.38626492#:WV4=-17.2991605:WV5=-44.7586581#
:WV6=-63.9201063
15200 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))
15250 DL=RHOC*DL
15300 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))
15350 DV=RHOC*EXP(DV):DWATERV=DV
15400 BA1=-398.216#:BA2=821.77#:BA3=-407.86:BA4=-44.9495#:BA5=51.3658#
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*M*SQR(M)/(VCON-V0)/(VCON-V0)
15600 DAQ=(1000+NACL*M)/D1
15650 RETURN
15700 サブルーチン(*WATER)
20000 サブルーチン(*FUNC)
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 22850
22700 IF TT>=540 THEN GOTO 22800
22750 DRLMIN=.5#:DRVMAX=2#:GOTO 22850
22800 DRLMIN=.5#:DRVMAX=2.5#
22850 LPRINT USING"Eps=+###^";EPS
22900 LPRINT USING"DRLMAX=+### DRLMIN=+### DRVMAX=+### DRVMIN=+###
YVMAX=+### YVMIN=+###";DRLMAX,DRLMIN,DRVMAX,DRVMIN,YVMAX,YVMIN
22950 BC(1)=DRL:BC(2)=DRV:BC(3)=YV
23000 LPRINT"Initial estimate"
23050 FOR I=1 TO KK
23100 LPRINT USING"BC(#+##### ";I,BC(I);
23150 NEXT I
23200 LPRINT
23250 FOR I=1 TO KK:BBC(I)=BC(I):NEXT I
23300 GOSUB *FUNC
23350 LPRINT USING"Initial FSUM=+#####";FSUMI
23400 LPRINT
23450 FSUM=FSUMI
23500 ICON=KK:ITER=1
23550 GOSUB *BCSOLV
23600 LPRINT USING"ICON=## FSUM=+##### ITERATION=###";ICON,FSUM,ITER
23650 ITER=ITER+1:AL=1#
23700 FOR J=1 TO KK:LPRINT USING"BC(#+##### ";J,BC(J);:NEXT J:LPRINT
23750 IF ITER>IMAX THEN ICON=-1
23800 LPRINT
23850 IF ICON>0 THEN GOTO 23550
23900 IF ICON=0 THEN GOTO 24050
23950 IF ICON=-1 THEN GOTO 24000
24000 LPRINT "Function improvement possible"
24050 LPRINT "Solution"
24100 FOR J=1 TO KK
24150 LPRINT USING"BC(#+#####";J,BC(J)
24200 NEXT J
24250 RETURN
24300 REM Subroutine BCSOLV
24350 サブルーチン(*BCSOLV)
27750 サブルーチン(*BLOCKDATA)

```

5. 塩化ナトリウム水溶液の浸透係数の計算式について

澁江 (2010) は、1 モルの電解質が完全電離して v モルのイオンが生じる時に浸透係数 (ϕ) の値から飽和水蒸気圧 ($P_{\text{vapor-sat}}$) を計算するプログラムを示した。このプログラムは次の計算式に基づいている。絶対温度が T で気液二相が共存する時の圧力を考える。純水の飽和水蒸気圧を $P^{\circ}_{\text{vapor-sat}}$ 、電解質が溶解している水溶液の飽和水蒸気圧を $P_{\text{vapor-sat}}$ と表し、これらの温度・圧力条件における水のギブスエネルギーを $G(P^{\circ}_{\text{vapor-sat}})$ と $G(P_{\text{vapor-sat}})$ と表すことにする。また、水溶液中の水の部分モル体積を純水が気液二相共存条件にある時の液相のモル体積、 $V_1(\text{liq})$ 、で近似する。気体定数を R 、絶対温度を T 、水 1 kg 中の水の物質量を m_1 モル、電解質の物質量を m_2 モルと表して、浸透係数と飽和水蒸気圧を次式で関係付けることができる。

$$\phi = -\left(\frac{m_1}{vRTm_2}\right) \left[G(P_{\text{vapor-sat}}) - G(P^{\circ}_{\text{vapor-sat}}) + V_1(\text{liq}) (P^{\circ}_{\text{vapor-sat}} - P_{\text{vapor-sat}}) \right] \quad (16)$$

そこで、300℃ まで適用可能な浸透係数の計算式 (例えば、Pitzer et al., 1984) と純水のギブスエネルギーを与える計算式を組み合わせれば、塩化ナトリウム水溶液の 300℃ までの飽和水蒸気圧を求めることができる。

澁江 (2007a, b) は、Pitzer et al. (1984) が Haar et al. (1984) が求めた純水に関する状態方程式を用いていながら気体定数と水の分子量として Haar et al. (1984) とは異なる値を用いていることに問題があるとした。Haar et al. (1984) は水の分子量を $18.0152 \text{ g mol}^{-1}$ 、気体定数の値を $8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ としたが、Pitzer et al. (1984) は 18.01534 と 8.31440 の値を用いている。式 (16) を用いて浸透係数から飽和水蒸気圧を計算する場合、水の分子量の値が m_1 の値に反映する。また、水の分子量の違いは濃度の基準状態 (水と塩化ナトリウムのモル比が 10 : 1 になる濃度) の値にも反映する。なお、アボガドロ数、素電荷、ボルツマン定数の値をどのように取ったのかがはっきりしないので、澁江 (2007a) は Cohen and Taylor (1973) が与えた値を使用している。以上の定数の違いや定数値の曖昧さは小さいと見なすこともできる。しかしながら、Pitzer 達が与えた経験的係数をそ

のまま用いて計算した25℃で1atmにおける塩化ナトリウムの標準状態での部分モルエンタルピーの値が-4.73682 J mol⁻¹となって0にならない問題が生じた。0にならないことを回避するために澁江(2007b)はPitzer達が与えた経験的係数のうちの2つを変更した。この変更は浸透係数の値にも影響する。ここでは、この経験的係数の変更について再検討する。

水の分子量と気体定数の値がHaar et al. (1984)と違っていれば、濃度を0とおいた時の熱力学的性質(つまり純水の性質)の計算値はHaar et al. (1984)と違ってくる。Pitzer達は純水の性質を回帰計算に含めていないので、濃度0 mol kg⁻¹の液体に関する計算値が正確ではないと考えることもできる。逆に、これを許容すればPitzer達が与えた経験的係数をそのまま使用しても構わないことになる。実際、Pitzer達の経験的係数をそのまま使用すると、25℃で1atmにおける塩化ナトリウムの標準状態での部分モルエンタルピーの値をRTで割った値が-0.00000106(エンタルピーの値にすると-0.00263 J mol⁻¹)となって0に極めて近くなる。0との違いは計算過程での丸め誤差と物理定数値の曖昧さに帰することができるかもしれない。水の分子量と気体定数の値をPitzer et al. (1984)中の値に変えてPitzer et al. (1984)中の経験的係数をそのまま使用する場合、澁江(2007a, b)中で示した計算プログラム中のサブルーチン*NACLAQと*PARAMETERSとこの計算プログラム中で使用しているサブルーチン*BLOCKDATA(澁江, 2008)を修正する必要がある。修正後のサブルーチン*NACLAQと*PARAMETERSと*BLOCKDATAを、それぞれ、List 2とList 3とList 4に示す。なお、List 2には澁江

(2007b)の計算プログラムにはなかった熱容量に関する計算を加えている。Cp/Rとして標準状態における水の部分モル定圧熱容量の値を気体定数で割った値、CpNaCl/Rとして標準状態における塩化ナトリウムの部分モル定圧熱容量の値を気体定数で割った値、Ex Cp/Rとして過剰定圧モル熱容量を気体定数で割った値、Cpspecific (J/g K)として水溶液1g当たりの定圧熱容量の値を出力するようにした。また、List 4として示したサブルーチン*BLOCKDATAはPitzer et al. (1984)を用いる計算プログラムのためのものであり、Tanger and Pitzer (1989)の式を用いる計算プログラム(List 1)中で用いることはできない。List 1中でそのまま用いることにしているサブルーチン*BLOCKDATAは本報告中のList 4から単位の入力部分を削除したもので、List 4で示したものと同一ではない。

List 2からList 4で示したサブルーチンを用いて浸透係数を求めた後で、Pitzer et al. (1984)中の数表値(以下、数表値)と比較した。比較したところ、全ての数値が一致した。なお、数表値は、圧力条件として飽和水蒸気圧(100℃未満では1 atm)、200 bar、400 bar、600 bar、800 bar、1000 bar、温度条件として10℃刻みで0℃から300℃までと25℃、濃度条件として0.1 mol kg⁻¹、0.25 mol kg⁻¹、0.5 mol kg⁻¹、0.75 mol kg⁻¹、1 mol kg⁻¹、2 mol kg⁻¹、3 mol kg⁻¹、4 mol kg⁻¹、5 mol kg⁻¹、6 mol kg⁻¹が考えられており、浸透係数の値を小数第3位まで示している。ただし、澁江(2007b)中で示した計算プログラムでも浸透係数の値は数表値と全て一致している。したがって、再検討した結果、浸透係数に関する計算結果が改善されたわけではない。

List 2 サブルーチン*NACLAQ

```

37000 *NACLAQ
37050 MIREF=MREF
37100 H=(H/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
37150 S=(S/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
37200 G=(G/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
37250 CPW=CPD*GASCON*FH*FT
37300 CPW=(CPW/FH)*(FFH(3)/FFH(1))
37350 S=S+SREF*RGAS : H=H+UREF*RGAS : G=G+UREF*RGAS-T*SREF*RGAS
37400 TL=T-227#
37450 TH=680-T
37500 HFREF=LOG(1#+1.2#*SQR(MIREF))/2#/1.2#
37550 BM0V=ZPIT(19)+ZPIT(20)*2#*PRES+ZPIT(21)*3#*PRES*PRES
37600 BM0V=BM0V+(ZPIT(24)+ZPIT(25))*2#*PRES+ZPIT(26)*3#*PRES*PRES)*T
37650 BM0V=BM0V+(ZPIT(28)+ZPIT(29))*2#*PRES)*T*T
37700 BM0V=BM0V+(ZPIT(31)+ZPIT(32))*2#*PRES+ZPIT(33)*3#*PRES*PRES)/TL
37750 BM0V=BM0V+(ZPIT(35)+ZPIT(36))*2#*PRES+ZPIT(37)*3#*PRES*PRES)/TH
37800 CMV=ZPIT(44)
37850 CMV=CMV+ZPIT(47)*T+ZPIT(49)*T*T
37900 CMV=CMV+ZPIT(51)/TL+ZPIT(53)/TH
37950 CMV=CMV/2#
38000 VNACL=RVGAS*(ZPIT(2)+2#*ZPIT(3)*PRES+3#*ZPIT(4)*PRES*PRES)
38050 VNACL=VNACL+RVGAS*T*(ZPIT(6)+2#*ZPIT(7)*PRES+3#*ZPIT(8)*PRES*PRES)
38100 VNACL=VNACL+RVGAS*T*T*(ZPIT(11)+2#*ZPIT(12)*PRES)+RVGAS*T*T*T*ZPIT(14)
38150 VNACL=VNACL-YPPB*MW/DD-2#*AV*HFREF-2#*RVGAS*T*MREF*BM0V
-2#*RVGAS*T*MREF*MREF*CMV

```



```

38200 LPRINT
38250 LPRINT USING"V(water)=+###.### VNaCl=+###.###";MW/DD,VNACL
38300 LPRINT
38350 BM0=ZPIT(17)/T+ZPIT(18)+ZPIT(19)*PRES+ZPIT(20)*PRES*PRES+ZPIT(21)*PRES*PRES*PRES
+ZPIT(22)*LOG(T)
38400 BM0=BM0+(ZPIT(23)+ZPIT(24)*PRES+ZPIT(25)*PRES*PRES+ZPIT(26)*PRES*PRES*PRES)*T
38450 BM0=BM0+(ZPIT(27)+ZPIT(28)*PRES+ZPIT(29)*PRES*PRES)*T*T
38500 BM0=BM0+(ZPIT(30)+ZPIT(31)*PRES+ZPIT(32)*PRES*PRES+ZPIT(33)*PRES*PRES*PRES)/TL
38550 BM0=BM0+(ZPIT(34)+ZPIT(35)*PRES+ZPIT(36)*PRES*PRES+ZPIT(37)*PRES*PRES*PRES)/TH
38600 BM1=ZPIT(38)/T+ZPIT(39)+ZPIT(40)*T+ZPIT(41)/TL
38650 CM=ZPIT(42)/T+ZPIT(43)+ZPIT(44)*PRES+ZPIT(45)*LOG(T)
38700 CM=CM+(ZPIT(46)+ZPIT(47)*PRES)*T+(ZPIT(48)+ZPIT(49)*PRES)*T*T
38750 CM=CM+(ZPIT(50)+ZPIT(51)*PRES)/TL+(ZPIT(52)+ZPIT(53)*PRES)/TH
38800 BM0L=(-1#)*ZPIT(17)/T+ZPIT(22)/T
38850 BM0L=BM0L+(ZPIT(23)+ZPIT(24)*PRES+ZPIT(25)*PRES*PRES+ZPIT(26)*PRES*PRES*PRES)
38900 BM0L=BM0L+(ZPIT(27)+ZPIT(28)*PRES+ZPIT(29)*PRES*PRES)*2#*T
38950 BM0L=BM0L-(ZPIT(30)+ZPIT(31)*PRES+ZPIT(32)*PRES*PRES+ZPIT(33)*PRES*PRES*PRES)/TL/TL
39000 BM0L=BM0L+(ZPIT(34)+ZPIT(35)*PRES+ZPIT(36)*PRES*PRES+ZPIT(37)*PRES*PRES*PRES)/TH/TH
39050 BM1L=(-1#)*ZPIT(38)/T+ZPIT(40)-ZPIT(41)/TL/TL
39100 CML=(-1#)*ZPIT(42)/T+ZPIT(45)/T
39150 CML=CML+(ZPIT(46)+ZPIT(47)*PRES)+(ZPIT(48)+ZPIT(49)*PRES)*2#*T
39200 CML=CML-(ZPIT(50)+ZPIT(51)*PRES)/TL/TL+(ZPIT(52)+ZPIT(53)*PRES)/TH/TH
39250 CML=CML/2#
39300 BM0J=ZPIT(22)/T+2#*(ZPIT(23)+ZPIT(24)*PRES+ZPIT(25)*PRES*PRES+ZPIT(26)*PRES*PRES*PRES)/T
39350 BM0J=BM0J+6#*(ZPIT(27)+ZPIT(28)*PRES+ZPIT(29)*PRES*PRES)
39400 BM0J=BM0J+454#*(ZPIT(30)+ZPIT(31)*PRES+ZPIT(32)*PRES*PRES
+ZPIT(33)*PRES*PRES*PRES)/TL/TL/TL/T
39450 BM0J=BM0J
+1360*(ZPIT(34)+ZPIT(35)*PRES+ZPIT(36)*PRES*PRES+ZPIT(37)*PRES*PRES*PRES)/T/TH/TH/TH
39500 BM1J=2#*ZPIT(40)/T+454#*ZPIT(41)/T/TL/TL/TL
39550 CMJ=ZPIT(45)/2#*T/T+(ZPIT(46)+ZPIT(47)*PRES)/T+3#*(ZPIT(48)+ZPIT(49)*PRES)
39600 CMJ=CMJ+227#*(ZPIT(50)+ZPIT(51)*PRES)/T/TL/TL/TL
39650 CMJ=CMJ+680*(ZPIT(52)+ZPIT(53)*PRES)/T/TH/TH/TH
39700 EAIREF=EXP((-2#)*SQR(MIREF))
39750 GEXREF=(-8#)*APHI*HFREF+2#*MREF*BM0+(4#*BM1/4#)*(1#-(1#+2#*SQR(MIREF)))*EAIREF
+MREF*MREF*CM
39800 GNACL=(-1#)*YPPB*G/RGAS/T-GEXREF
+(ZPIT(1)+ZPIT(2)*PRES+ZPIT(3)*PRES*PRES+ZPIT(4)*PRES*PRES*PRES)/T
39850 GNACL=GNACL+ZPIT(5)+ZPIT(6)*PRES+ZPIT(7)*PRES*PRES
39900 GNACL=GNACL+ZPIT(8)*PRES*PRES*PRES+ZPIT(9)*LOG(T)
39950 GNACL=GNACL+(ZPIT(10)+ZPIT(11)*PRES+ZPIT(12)*PRES*PRES)*T+(ZPIT(13)+ZPIT(14)*PRES)*T*T
40000 GNACL=GNACL+ZPIT(15)/T/TL+ZPIT(16)/T/TH/TH/TH
40050 GNACL=GNACL*RGAS*T
40100 BLREF=BM0L+2#*BM1L*(1#-(1#+2#*SQR(MIREF)))*EAIREF/4#/MIREF
40150 PHILREF=2#*AH*HFREF-2#*RGAS*T*T*(MREF*BLREF+MREF*MREF*CML)
40200 HNACL=(-1#)*YPPB*H/RGAS/T-PHILREF/RGAS/T
40250 HNACL=HNACL+(ZPIT(1)+ZPIT(2)*PRES+ZPIT(3)*PRES*PRES+ZPIT(4)*PRES*PRES*PRES)/T-ZPIT(9)
40300 HNACL=HNACL-(ZPIT(10)+ZPIT(11)*PRES+ZPIT(12)*PRES*PRES)*T
40350 HNACL=HNACL-2#*(ZPIT(13)+ZPIT(14)*PRES)*T*T
40400 HNACL=HNACL+ZPIT(15)*(2#*T-227#)/T/TL/TL
40450 HNACL=HNACL+ZPIT(16)*(680-4#*T)/T/TH/TH/TH/TH
40500 HNACL=HNACL*RGAS*T
40550 SNACL=(HNACL-GNACL)/T
40600 BJREF=BM0J+2#*BM1J*(1#-(1#+2#*SQR(MIREF)))*EAIREF/4#/MIREF
40650 DPHILREFDT=2#*HFREF*AJ-2#*MREF*RGAS*T*T*BJREF-2#*MREF*MREF*RGAS*T*T*CMJ
40700 CPNACL=(-1#)*YPPB*CPW-DPHILREFDT-RGAS*ZPIT(9)
-2#*RGAS*T*(ZPIT(10)+ZPIT(11)*PRES+ZPIT(12)*PRES*PRES)
40750 CPNACL=CPNACL-6#*RGAS*T*T*(ZPIT(13)+ZPIT(14)*PRES)-2#*RGAS*T*ZPIT(15)/TL/TL/TL
40800 CPNACL=CPNACL-12#*RGAS*T*ZPIT(16)/TH/TH/TH/TH/TH
40850 LPRINT USING"G/RT=+###.### GNaCl/RT=+###.###";G/RGAS/T,GNACL/RGAS/T
40900 LPRINT
40950 LPRINT USING"H/RT=+###.### HNaCl/RT=+###.###";H/RGAS/T,HNACL/RGAS/T
41000 LPRINT
41050 LPRINT USING"S/R=+###.### SNaCl/R=+###.###";S/RGAS,SNACL/RGAS
41100 LPRINT
41150 LPRINT USING"Cp/R=+###.### CpNaCl/R=+###.###";CPW/RGAS,CPNACL/RGAS
41200 LPRINT
41250 MI=MOL
41300 HF=LOG(1#+1.2#*SQR(MI))/2#/1.2#
41350 VPHI=VNACL+2#*AV*HF+2#*RVGAS*T*(MOL*BM0V+MOL*MOL*CMV)
41400 VSOLN=VPHI*MOL+(1000/MW)*(MW/DD)
41450 DSOLN=(1000+MOL*NACL)/VSOLN

```

```

41500 OSC=0
41550 GM=0
41600 OSC=1#-APHI*SQR(MI)/(1#+1.2#*SQR(MI))
41650 EAI=EXP((-2#)*SQR(MI))
41700 OSC=OSC+MOL*(BM0+BM1*EAI)+MOL*MOL*CM
41750 GM=(-1#)*APHI*(SQR(MI)/(1#+1.2#*SQR(MI))+4#*HF)
41800 GM1=1#-(1#+2#*SQR(MI)-4#*MI/2#)*EAI
41850 GM=GM+MOL*(2#*BM0+(2#*BM1/4#*MI)*GM1)+(3#*MOL*MOL/2#)*CM
41900 GM=EXP(GM)
41950 BL=BM0L+2#*BM1L*(1#-(1#+2#*SQR(MI))*EAI)/4#/MI
42000 PHIL=2#*AH*HF-2#*RGAS*T*T*(MOL*BL+MOL*MOL*CML)
42050 BJ=BM0J+2#*BM1J*(1#-(1#+2#*SQR(MI))*EAI)/4#/MI
42100 CPX=2#*HF*AJ-2#*MOL*RGAS*T*T*BJ-2#*MOL*MOL*RGAS*T*T*CMJ
42150 BMX=BM0+2#*BM1*(1#-(1#+2#*SQR(MI))*EAI)/4#/MI
42200 GEX=(-8#)*APHI*HF*MI+2#*MOL*MOL*BMX+2#*MOL*MOL*MOL*(CM/2#)
42250 GEX=GEX*RGAS*T
42300 SX=(PHIL-GEX/MOL)/T
42350 SSPEC=S*(1000/MW)+MOL*(SNACL+SX)+2#*MOL*RGAS*(1#-LOG(MOL))
42400 SSPEC=SSPEC/(1000+MOL*NACL)
42450 HSPEC=H*(1000/MW)+MOL*(HNACL+PHIL)
42500 HSPEC=HSPEC/(1000+MOL*NACL)
42550 CPSPEC=CPW*(1000/MW)+MOL*(CPNACL+CPX)
42600 CPSPEC=CPSPEC/(1000+MOL*NACL)
42650 LPRINT USING"m=#.##### Density(g/cm3)=+#.#####";MOL,DSOLN
42700 LPRINT USING" Osmotic coeff=+#.#####";OSC
42750 LPRINT USING" Activity coeff=+#.#####";GM
42800 LPRINT USING" Ex enth/RT=+#.#####";PHIL/RGAS/T
42850 LPRINT USING" Ex entr/R=+#.#####";SX/RGAS
42900 LPRINT USING" Ex Cp/R =+#.#####";CPX/RGAS
42950 LPRINT USING" Hspecific(J/g)=+#####.##";HSPEC
43000 LPRINT USING" Sspecific(J/g K)=+#.#####";SSPEC
43050 LPRINT USING" Cspecific(J/g K)=+#.#####";CPSPEC
43100 LPRINT
43150 RETURN

```

List 3 サブルーチン*PARAMETERS

```

33150 *PARAMETERS
33200 FOR I=1 TO 106 : READ ZPITZ(I) : NEXT I
33250 REM Overall fit
33300 DATA -71637.203#,2.2209012#,-7.7991396D-005,-4.8099272D-009,624.68125#
33350 DATA 6.0159787D-004,3.4069074D-007,2.1962044D-011,-110.74702#,0.039494473#
33400 DATA -6.5313475D-007,-6.4781894D-010,-1.5842012D-005,3.2452006D-009,516.99706#
33450 DATA -5.9960301D+006,-656.81518#,24.869130#,5.3812753D-005,-5.5887470D-008
33500 DATA 6.5893263D-012,-4.4640952#,0.011109914#,-2.6573399D-007,1.7460070D-010
33550 DATA 1.0462619D-014,-5.3070129D-006,8.6340233D-010,-4.1785962D-013,-1.5793660#
33600 DATA 2.2022821D-003,-1.3105503D-007,-6.3813683D-011,9.7065780#,-2.6860396D-002
33650 DATA 1.5344744D-005,-3.2153983D-009,119.31966#,-0.48309327#,1.4068095D-003
33700 DATA -4.2345814#,-6.1084589#,0.40217793#,2.2902837D-005,-0.075354649#
33750 DATA 1.5317673D-004,-9.0550901D-008,-1.5386008D-008,8.6926600D-011,0.35310414#
33800 DATA -4.3314252D-004,-0.091871455#,5.1904777D-004
33850 REM Low-temperature fit
33900 DATA -71659.531#,2.3483335#,-8.3668484D-005,2.4018168D-009,624.88208#
33950 DATA -5.3697119D-004,3.5126966D-007,0#,-110.74702#,0.038900801#
34000 DATA 2.6973456D-006,-6.2746876D-010,-1.5267612D-005,0#,516.99706#
34050 DATA -5.9960301D+006,-656.81518#,24.879183#,-2.1552731D-005,5.0166855D-008
34100 DATA 0#,-4.4640952#,0.011087099#,-6.4479761D-008,-2.3234032D-010
34150 DATA 0#,-5.2194871D-006,2.4445210D-010,2.8527066D-013,-1.5696231#
34200 DATA 2.2337864D-003,-6.3933891D-007,4.5270573D-011,5.4151933#,0#
34250 DATA 0#,0#,119.31966#,-0.48309327#,1.4068095D-003
34300 DATA -4.2345814#,-6.1084589#,0.40743803#,-6.8152430D-006,-0.075354649#
34350 DATA 1.2609014D-004,6.2480692D-008,1.8994373D-008,-1.0731284D-010,0.32136572#
34400 DATA -2.5382945D-004,0#,0#
34450 RVGAS=83.144# : RGAS=8.3144# : MW=18.01534
34500 FOR I=1 TO 9: READ DU(I) : NEXT I
34550 DATA 3.4279D+002,-5.0866D-003,9.4690D-007,-2.0525#,3.1159D+003
34600 DATA -1.8289D+002,-8.0325D+003,4.2142D+006,2.1417#
34650 EE=4.803242D-010 : BC=1.380662D-016
34700 NACL=58.4428# : MREF=5.550825 : YPPB=10
34750 RETURN

```

List 4 サブルーチン*BLOCKDATA

```

30200 *BLOCKDATA
30250 FOR I=1 TO 4:READ ATZ(I):NEXT I
30300 DATA 640#,640#,641.6#,270#
30350 FOR I=1 TO 4:READ ADZ(I):NEXT I
30400 DATA 0.319#,0.319#,0.319#,1.55#
30450 FOR I=1 TO 4:READ AAT(I):NEXT I
30500 DATA 2.0D04,2.0D04,4.0D04,25.0#
30550 FOR I=1 TO 4:READ AAD(I):NEXT I
30600 DATA 34.0#,40.0#,30.0#,1.05D+003
30650 WM=18.01534 : GASCON=.461518# : TZ=647.073 : AA=1# : INC=36
30700 UREF=-4328.455039:SREF=7.6180802
30750 ALPHA=11#:BETA=44.333333333333#:GAMMA=3.5#
30800 FOR I=1 TO 10:READ BP(I):NEXT I
30850 DATA 0.7478629#,-0.3540782#,0.0#,0.0#,0.007159876#,0.0#,-0.003528426#,0.0#,0.0#,0.0#
30900 FOR I=1 TO 10:READ BQ(I):NEXT I
30950 DATA 1.1278334#,0.0#,-0.5944001#,-5.010996#,0.0#,0.63684256#,0.0#,0.0#,0.0#,0.0#
31000 FOR I=1 TO 40:READ MG(I):NEXT I
31050 DATA -5.3062968529023D+002,2.2744901424408D+003,7.8779333020687D+002
31100 DATA -6.9830527374994D+001,1.7863832875422D+004,-3.9514731563338D+004
31150 DATA 3.3803884280753D+004,-1.3855050202703D+004,-2.5637436613260D+005
31200 DATA 4.8212575981415D+005,-3.4183016969660D+005,1.2223156417448D+005
31250 DATA 1.1797433655832D+006,-2.1734810110373D+006,1.0829952168620D+006
31300 DATA -2.5441998064049D+005,-3.137774947767D+006,5.2911910757704D+006
31350 DATA -1.3802577177877D+006,-2.5109914369001D+005,4.6561826115608D+006
31400 DATA -7.2752773275387D+006,4.1774246148294D+005,1.4016358244614D+006
31450 DATA -3.1555231392127D+006,4.7929666384584D+006,4.0912664781209D+005
31500 DATA -1.3626369388386D+006,6.9625220862664D+005,-1.0834900096447D+006
31550 DATA -2.2722827401688D+005,3.8365486000660D+005,6.8833257944332D+003
31600 DATA 2.1757245522644D+004,-2.6627944829770D+003,-7.0730418082074D+004
31650 DATA -0.225#,-1.68#,0.055#,-93.0#
31700 FOR I=1 TO 40:READ II(I):NEXT I
31750 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
31800 FOR I=1 TO 40:READ JJ(I):NEXT I
31850 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
31900 FOR I=1 TO 8:READ A(I):NEXT I
31950 DATA -7.8889166#,2.5514255#,-6.716169#,33.239495#
32000 DATA -105.38479#,174.35319#,-148.39348#,48.631602#
32050 FOR I=1 TO 18:READ C(I):NEXT I
32100 DATA 1.9730271018D+001,2.09662681977D+001,-4.83429455355D-001,6.05743189245D+000
32150 DATA 2.256023885D+001,-9.87532442D+000,-4.3135538513D+000,4.58155781D-001
32200 DATA -4.7754901883D-002,4.1238460633D-003,-2.7929052852D-004
32250 DATA 1.4481695261D-005,-5.6473658748D-007,1.6200446D-008,-3.303822796D-010
32300 DATA 4.51916067368D-012,-3.70734122708D-014,1.37546068238D-016
32350 FOR I=1 TO 2:READ FFD(I):NEXT I
32400 DATA 1.0D-003,1.0#
32450 FOR I=1 TO 5:READ FFP(I):NEXT I
32500 DATA 1.0#,10.0#,9.869232667#,145.038#,10.1971#
32550 FOR I=1 TO 5:READ FFH(I):NEXT I
32600 DATA 1.0#,1.0#,18.01534#,0.23884590#,4.30289010#
32650 FOR I=1 TO 2:READ NNT$(I):NEXT I
32700 DATA " K"," C"
32750 FOR I=1 TO 2:READ NNDS$(I):NEXT I
32800 DATA " kg/m3"," g/cm3"
32850 FOR I=1 TO 5:READ NNPS$(I):NEXT I
32900 DATA " MPa"," bar"," atm"," PSI","kg/cm2"
32950 FOR I=1 TO 5:READ NNHS$(I):NEXT I
33000 DATA " kJ/kg"," J/g"," J/mol"," cal/g","cal/mol"
33050 A1$="TEMPERATURE":A2$="DENSITY":A3$="PRESSURE":A4$="ENERGY"
33100 RETURN

```

6. まとめ

Tanger and Pitzer (1989) の式を用いて作成した塩化ナトリウム水溶液の飽和水蒸気圧を計算するプログラムを示した。そして、入力方法と出力例を示した。この計算プログラムは250℃ 以上600℃ 以下で適用可能であり、

適用可能な濃度は飽和条件までである。

飽和水蒸気圧は浸透係数からも計算できる (澁江, 2010)。300℃ までの塩化ナトリウム水溶液の浸透係数を与えた Pitzer et al. (1984) の式について澁江 (2007a, b) は経験的係数を補正した。この補正が必要であるか

どうかについて再度検討した。そして、補正を行わない計算プログラムのためのサブルーチンを示した。

文献

- Abudulagatov, I. M., Dvoryanchikov, V. I., Mursalov, B. A., and Kamalov, A. N. (1998) Measurements of heat capacities at constant volume for aqueous salt solutions ($\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{KCl}$ and $\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH}$) near the critical point of pure water. *Fluid Phase Equilib.*, 143, 213–239.
- Bischoff, J. L. (1991) Densities of liquids and vapors in boiling $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ solutions: a PVTX summary from 300° to 500°C . *Am. J. Sci.*, 281, 309–338.
- Cohen, E. R. and Taylor, B. N. (1973) The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 663–734.
- Haar, L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984) *NBS/NRC Steam Tables*. Hemisphere Publishing Co., Tokyo, 320pp.
- 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 $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 94, 1175–1179.
- 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.
- 澁江靖弘 (2003) $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ 系および $\text{H}_2\text{O}+\text{KCl}$ 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°C , 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°C , 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.
- 澁江靖弘 (2008) 塩化マグネシウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の熱力学的性質の計算プログラム (その 1) —Holmes 達の式を用いて—. *兵庫教育大学研究紀要*, 33, 113–126.
- 澁江靖弘 (2010) 電解質水溶液の浸透係数と飽和水蒸気圧との関係. *兵庫教育大学研究紀要*, 36, 97–109.
- 澁江靖弘 (2012) 300°C から 410°C における塩化カリウム–水系の気液平衡. *兵庫教育大学研究紀要*, 40, 79–91.
- Tanger, J. C. IV and Pitzer, K. S. (1989) Thermodynamics of $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$: 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.