

修正BWR状態方程式による非共沸混合媒体の 熱力学的性質の計算

宮良明男¹, 清田修², 上原春男¹

Calculation of Thermodynamic Properties of Binary
Mixtures by Modified BWR State Equation

Akiyo MIYARA, Osamu KIYOTA and Haruo UEHARA

Binary mixtures have been gained extensive interest as a new working fluid of a Rankine cycle operated with small temperature difference and a heat pump. The cycle efficiency is improved by using the sliding temperature of the binary mixture during the condensation and evaporation processes. When the binary mixtures are used as working fluid, it is necessary to calculate the thermodynamic properties and the transport properties. In this paper the thermodynamic functions are derived by using Modified BWR Equation of state, and the calculation methods of enthalpy, entropy, specific heat, and phase equilibrium are presented. Subroutine programs of these calculations are also shown.

Key Words : Thermodynamic properties, Phase Equilibrium, Binary Mixture, Modified BWR Equation of State, Subroutine Program

1. はじめに

非共沸混合媒体とは沸点の異なる媒体を混合したもので、全組成範囲で共沸点をもたないものである。非共沸混合媒体には、凝縮および蒸発の相変化の際に温度が変化するという、純媒体には見られない特性があり、それを小温度差ランキンサイクルやヒートポンプサイクルの作動媒体として使用するとサイクルを高効率化できる可能性がある。非共沸混合媒体を使用し、サイクルを高性能化するためには、非共沸混合媒体のサイクル特性、凝縮熱伝達および蒸発熱伝達に関する研究を行わなければならないが、そのためには、温度、

圧力、密度、比エントロピー、比エンタルピー、比熱、および気液平衡関係などの熱力学的性質、および粘度、熱伝導率、拡散係数などの輸送の性質が必要になる。しかし、非共沸混合媒体の熱力学的および輸送の性質に関する測定データは少なく、しかもデータのある物質の組み合わせが限られている。従って、熱力学的性質および輸送の性質を何らかの方法で推算する必要がある。

本稿では、温度、圧力、密度、比エントロピー、比エンタルピー、定圧比熱などの熱力学的状態量の一般関係式、および気液平衡の関係に基づいて、修正BWR状態方程式を用いた場合の熱力学的関係式を導出し、その計算方法を示す。また、計算を行うサブルーチンプログラムを開発したので、その使用方法について述べる。

原稿受付 平成元年11月10日

¹佐賀大学工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設

²佐賀大学大学院工学研究科生産機械工学専攻

2. 熱力学的状態量の関係式の導出

純媒体および混合媒体の気液平衡関係および温度、圧力、比エンタルピー、比エントロピー、定圧比熱等の熱力学的状態量は、状態方程式および諸状態量の熱力学的な関係式を用いて算出される。本章においては、修正BWR状態方程式を用いた場合の算出方法について述べる。

2.1 v , T , y を独立変数とした熱力学的状態量の関係式 混合物のモルエンタルピー h , モルエントロピー s , フガシィ f 等の熱力学的状態量は、測定の容易な温度 T , 圧力 P , モル体積 v および組成比 y の関係により表現できる。 v , T を独立変数として混合物の熱力学的状態量を表現すると以下のようになる^{1, 2)}。

モルエンタルピー h

$$h = \int_v^{\infty} [P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v, y}] dv + P v + \sum_i y_i u_i^f \quad (1)$$

モルエントロピー s

$$s = \int_v^{\infty} \left[\frac{R}{v} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v, y} \right] dv + R \sum_i y_i \ln \frac{P_0 v}{y_i R T} + \sum_i y_i s_i^f \quad (2)$$

フガシィ f

$$RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_v^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial y_i} \right)_{T, y, v} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{P v}{RT} \quad (3)$$

ここで、 R は一般ガス定数、 u_i^f は温度 T における純成分 i の理想気体状態におけるモル内部エネルギーであり、 s_i^f は温度 T , 圧力 P_0 における純成分 i の理想気体状態におけるモルエントロピー、 y_i は成分 i のモル分率である。また、モル定圧比熱 C_p はモルエンタルピー h との関係より次のように表される。

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

ここで、 ρ はモル密度である ($\rho = 1/v$)。

2.2 気液平衡の条件

2成分混合物が気液平衡状態にある時の条件は、気相および液相の温度および圧力がそれぞれ等しいこと、気相および液相の各成分のフガシィがそれぞれ等しいことであり、次式で表される。

$$T_v = T_L \quad (5)$$

$$P_v = P_L \quad (6)$$

$$f_{v1} = f_{L1} \quad (7)$$

$$f_{v2} = f_{L2} \quad (8)$$

2.3 修正BWR状態方程式による熱力学的状態量の表示 Benedict³⁾らによって提案された8個の定数をもったビリアル展開型の状態方程式 (BWR状態方程式) は Starling and Han⁴⁾によって3個の定数が追加された。さらにそれは Nishiumi and Saito⁵⁾によって4個の定数が追加され、修正BWR状態方程式として次式のように提案された。

$$P = RT \rho + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \rho^2 + (b RT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}}) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \rho^6 + \left(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \rho^3 \times (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (9)$$

ここで、 R は一般気体定数、 ρ はモル密度、 $A_0 \sim E_0$, $a \sim h$, α および γ は以下に示す15個の定数である。15定数は臨界温度 T_c , 臨界密度 ρ_c および偏心係数 ω から求まる。

$$A_0 = (1.28438 - 0.920731\omega) RT_c / \rho_c$$

$$B_0 = (0.443690 + 0.115449\omega) / \rho_c$$

$$C_0 = (0.356306 + 1.70871\omega) RT_c^3 / \rho_c$$

$$D_0 = (0.0307452 + 0.179433\omega) RT_c^4 / \rho_c$$

$$E_0 = [0.006450 - 0.022143\omega \exp(-3.8\omega)]$$

$$\times RT_c^5 / \rho_c$$

$$a = (0.484011 + 0.754130\omega) RT_c / \rho_c^2$$

$$b = (0.528629 + 0.349261\omega) / \rho_c^2$$

$$c = (0.504087 + 1.32245\omega) RT_c^3 / \rho_c^2$$

$$d = (0.0732828 + 0.463492\omega) RT_c^4 / \rho_c^2$$

$$e = [4.65593 \times 10^{-3} - 3.07393 \times 10^{-2} \omega$$

$$+ 5.58125 \times 10^{-2} \omega^2 - 3.40721 \times 10^{-3}$$

$$\exp(-7.72753\omega - 45.3152\omega^2)] RT_c^5 / \rho_c^2$$

$$\begin{aligned}
 f &= [0.679 \times 10^{-13} + 8.08 \times 10^{-13} \omega \\
 &\quad - 16.0 \times 10^{-13} \omega^2 - 0.363078 \times 10^{-13} \\
 &\quad \exp(30.9009 \omega - 283.680 \omega^2)] RT_c^{2.4} / \rho_c^2 \\
 g &= [(2.20 \times 10^{-5} - 1.065 \times 10^{-4} \omega \\
 &\quad - 1.09 \times 10^{-5} \exp(-26.024 \omega)] RT_c^9 / \rho_c^2 \\
 h &= [-2.40 \times 10^{-11} + 11.8 \times 10^{-11} \omega \\
 &\quad - 2.05 \times 10^{-11} \exp(-21.52 \omega)] RT_c^{1.9} / \rho_c^2 \\
 \alpha &= (0.0705233 - 0.044448 \omega) / \rho_c^3 \\
 \gamma &= (0.544979 - 0.270896 \omega) / \rho_c^2
 \end{aligned} \tag{10}$$

上記の状態方程式を混合物に適用する際には、経験的に導出された混合則を用いて、15個の定数を純物質の値とモル分率 y から以下のように算出する。

$$\begin{aligned}
 A_o &= \sum_i \sum_j y_i y_j A_{oij} & B_o &= \sum_i \sum_j y_i y_j B_{oij} \\
 C_o &= \sum_i \sum_j y_i y_j C_{oij} & D_o &= \sum_i \sum_j y_i y_j D_{oij} \\
 E_o &= \sum_i \sum_j y_i y_j E_{oij} \\
 a &= (\sum_i y_i a_i^{1/3})^3 & b &= (\sum_i y_i b_i^{1/3})^3 \\
 c &= (\sum_i y_i c_i^{1/3})^3 & d &= (\sum_i y_i d_i^{1/3})^3 \\
 e &= (\sum_i y_i e_i^{1/3})^3 & f &= (\sum_i y_i f_i^{1/3})^3 \\
 g &= \sum_i y_i g_i & h &= \sum_i y_i h_i \\
 \alpha &= (\sum_i y_i \alpha_i^{1/3})^3 & \gamma &= (\sum_i y_i \gamma_i^{1/2})^2
 \end{aligned} \tag{11}$$

ここで、添字の i および j は成分 i および j に対する値を表す。また、 A_{oij} 等のように添字に i, j を記した定数は

$$\rho_{cij} = \left[\frac{1}{2} (\rho_{ci}^{-1/3} + \rho_{cj}^{-1/3}) \right]^{-3} \tag{12}$$

$$T_{cij} = m_{ij} \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \tag{13}$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_i + \omega_j) \tag{14}$$

で求まる値を式(10)の ρ_c , T_c および ω の代わりに代入して求める。 m_{ij} は異種分子間相互作用パラメータであり、気液平衡の測定データから決定される。

式(1)~(4)に式(9)を代入して、それぞれ微分、積分を実行することにより、モルエンタルピー、モルエントロピー、フガシティおよびモル定圧比熱が以下のように求まる。

モルエンタルピー

$$\begin{aligned}
 h - h^o &= (B_o RT - 2A_o - \frac{4C_o}{T^2} + \frac{5D_o}{T^3} - \frac{6E_o}{T^4}) \rho \\
 &\quad + (b RT - \frac{3}{2}a - \frac{2d}{T} - \frac{7e}{2T^4} - \frac{13f}{T^{2.3}}) \rho^2 \\
 &\quad + \alpha (\frac{6}{5}a + \frac{7d}{5T} + \frac{2e}{T^4} + \frac{29f}{5T^{2.3}}) \rho^3 \\
 &\quad + \frac{c}{\gamma T^2} [3 - (3 + \frac{1}{2}\gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
 &\quad \quad \quad \exp(-\gamma \rho^2)] \\
 &\quad + \frac{g}{\gamma T^9} [9 - (9 + \frac{7}{2}\gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
 &\quad \quad \quad \exp(-\gamma \rho^2)] \\
 &\quad + \frac{h}{\gamma T^{1.7}} [18 - (18 + 8\gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
 &\quad \quad \quad \exp(-\gamma \rho^2)]
 \end{aligned} \tag{15}$$

モルエントロピー

$$\begin{aligned}
 s - s^o &= - (B_o R + \frac{2C_o}{T^3} - \frac{3D_o}{T^4} + \frac{4E_o}{T^5}) \rho \\
 &\quad - (b R + \frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{2.4}}) \frac{\rho^2}{2} \\
 &\quad + \alpha (\frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{2.4}}) \frac{\rho^3}{5} \\
 &\quad + (\frac{2c}{T^3} + \frac{8g}{T^9} + \frac{17h}{T^{1.8}}) \frac{1}{\gamma} \\
 &\quad \times [1 - (1 + \frac{1}{2}\gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)] \\
 &\quad - R \sum_i y_i \ln(y_i \rho RT)
 \end{aligned} \tag{16}$$

フガシティ

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{f_i}{y_i} &= RT \ln (RT \rho) \\
 &\quad + 2\rho \sum_j y_j (B_{oij} RT \\
 &\quad - A_{oij} - \frac{C_{oij}}{T^2} + \frac{D_{oij}}{T^3} - \frac{E_{oij}}{T^4}) \\
 &\quad + \frac{3}{2} \rho^2 [RT (b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3} \\
 &\quad - \frac{(d^2 d_i)^{1/3}}{T} - \frac{(e^2 e_i)^{1/3}}{T^4} \\
 &\quad - \frac{(f^2 f_i)^{1/3}}{T^{2.3}}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{5} \rho^5 [\alpha \{ (a^2 a_1) \}^{1/3} \\
& + \frac{(d^2 d_1) \}^{1/3}}{T} + \frac{(e^2 e_1) \}^{1/3}}{T^4} \\
& + \frac{(f^2 f_1) \}^{1/3}}{T^{23}}] \\
& + (\alpha^2 \alpha_1) \}^{1/3} (a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}})] \\
& + \rho^2 [\frac{3(c^2 c_1) \}^{1/3}}{T^2} + \frac{g_1 + 2g}{T^8} + \frac{h_1 + 2h}{T^{17}}] \\
& \times [\frac{1}{\gamma \rho^2} - (\frac{1}{\gamma \rho^2} + \frac{1}{2}) \exp(-\gamma \rho^2)] \\
& - 2(\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}}) \frac{\gamma_1^{1/2}}{\gamma^{3/2}} \\
& \times [1 - (1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4) \exp(-\gamma \rho^2)]
\end{aligned} \tag{17}$$

モル定圧比熱

$$\begin{aligned}
C_p - C_p^0 &= [\frac{\partial (h - h^0)}{\partial T}]_p \\
& - [\frac{\partial (h - h^0)}{\partial \rho}]_\tau (\frac{\partial P}{\partial T})_p / (\frac{\partial P}{\partial \rho})_\tau
\end{aligned} \tag{18}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
[\frac{\partial (h - h^0)}{\partial T}]_p &= (B_0 R \\
& + \frac{8C_0}{T^3} - \frac{15D_0}{T^4} + \frac{24E_0}{T^5}) \rho \\
& + (b R + \frac{2d}{T^2} + \frac{14e}{T^5} + \frac{299f}{T^{24}}) \rho^2 \\
& - \alpha (\frac{7d}{5T^2} + \frac{8e}{T^5} + \frac{667f}{5T^{24}}) \rho^5 \\
& - \frac{2c}{\gamma T^3} [3 - (3 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2)] \\
& - \frac{8g}{\gamma T^8} [9 - (9 + \frac{7}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2)] \\
& - \frac{17h}{\gamma T^{17}} [18 - (18 + 8\gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2)]
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
[\frac{\partial (h - h^0)}{\partial \rho}]_\tau &= (B_0 R T \\
& - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4}) \\
& + 2(b R T - \frac{3}{2} a - \frac{2d}{T} - \frac{7e}{T^4} - \frac{13f}{T^{23}}) \\
& + 5\alpha (\frac{6}{5} a + \frac{7d}{5T} + \frac{2e}{T^4} + \frac{29f}{5T^{23}}) \rho^4 \\
& + \frac{2c}{T^2} (\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \rho \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2) \\
& + \frac{2g}{T^8} (\frac{11}{2} + \frac{11}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \rho \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2) \\
& + \frac{2h}{T^{17}} (10 + 10\gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4) \rho \\
& \quad \exp(-\gamma \rho^2)
\end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
(\frac{\partial P}{\partial T})_p &= \rho R + (B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5}) \rho^2 \\
& + (b R + \frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{24}}) \rho^3 \\
& - \alpha (\frac{d}{T^2} + \frac{4e}{T^5} + \frac{23f}{T^{24}}) \rho^5 \\
& - (\frac{2c}{T^3} + \frac{8g}{T^8} + \frac{17h}{T^{17}}) \rho^3 \\
& \times (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2)
\end{aligned} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
(\frac{\partial P}{\partial \rho})_\tau &= R T \\
& + 2(B_0 R T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4}) \\
& + 3(b R T - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}}) \rho^2 \\
& + 6\alpha (a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}}) \rho^5 \\
& + (\frac{c}{T^2} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}}) \\
& \times (3 + 3\gamma \rho^2 - 2\gamma^2 \rho^4) \rho^2 \exp(-\gamma \rho^2)
\end{aligned} \tag{22}$$

h^0 , s^0 および C_p^0 は理想気体状態における値で、混合物については純物質の値とモル分率から以下のように求まる。

$$h^0 = \sum y_i h_{i,0} \quad (23)$$

$$s^0 = \sum y_i s_{i,0} \quad (\text{混合前}) \quad (24)$$

$$C_p^0 = \sum y_i C_{p,i,0} \quad (25)$$

3. 計算方法

前述の修正BWR状態方程式を用いて、2成分混合物の気液平衡関係および熱力学的状態量を計算する方法を以下に述べる。実験において測定される状態量および設計の際に与えられる状態量は主に温度T、圧力Pおよび組成比yである。ここでは、蒸気単相、液単相および気液二相の場合のそれぞれについて、P、Tおよびyを与えたときの計算方法を述べる。

3.1 蒸気単相の場合 修正BWR状態方程式(9)においてT、yを与えれば、Pとρの関係は図1に示すように原点を通り極大値および極小値を持つ曲線となる。定性的には、Pが極小値より小さければ蒸気単相、極大値より大きければ液単相、そしてその間にあれば気液二相状態にあると考えられる。与えられたPに対する蒸気のρは、ρの初期値を0としてニュートン法等で式(9)を満足するように修正して求める。h-h⁰、s-s⁰およびC_p-C_p⁰は式(15)、(16)および(18)にT、yおよびρを代入することによりそれぞれ求まる。図2に計算のフローチャートを示す。

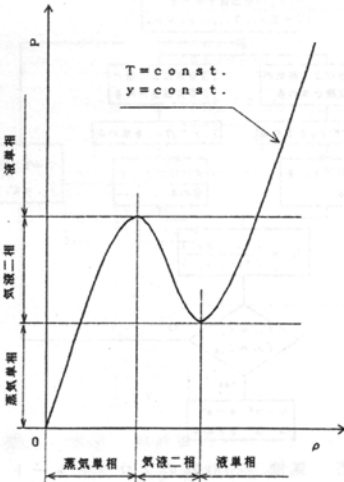


図1 状態方程式のPとρの関係

3.2 液単相の場合 液単相の場合の状態量の計算は蒸気の場合と同様に行われる。すなわち、与えられたPに対する液のρは、ρの初期値を十分に大きな値(ここではρ=22kmol/m³)を与えてニュートン法等で式(9)を満足するように修正して求める。図3に計算のフローチャートを示す。

3.3 気液二相の場合 気液平衡状態にあるときの独立な状態量は、気相および液相の温度T_v、T_L、圧力P_v、P_L、密度ρ_v、ρ_L、組成比y_v、y_Lの8個である。それらのうち2つを計算条件として与えれば、蒸気および液それぞれに対する状態方程式および式(9)と4つの条件式(5)~(8)から全ての状態量が求まる。ここでは、(P、T)、(P、y_v)、(P、y_L)、(T、y_v)および(T、y_L)を与えた場合の計算方法を示す。

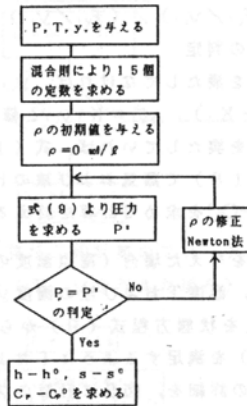


図2 蒸気単相計算のフローチャート

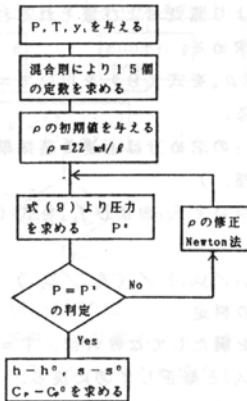


図3 液単相計算のフローチャート

(i) P, Tを与えた場合 (気液平衡の計算)

この場合は、蒸気および液の濃度 y_v および y_L を仮定して、 ρ_v および ρ_L を状態方程式 (9) から求め、条件式 (5) ~ (8) を満足するように y_v および y_L を修正する。以下にその詳細を、図4に計算のフローチャートを示す。

- ① P, Tを与え、 y_{v1} および y_{L1} の初期値を与える。
(ここでは、 y_{v1} と 0 (y_{v2} と 1), y_{L1} と 1 (y_{L2} と 0) とした。)
- ② 混合則により蒸気および液それぞれの状態方程式の定数を求める。
- ③ ρ_v および ρ_L を式 (9) を用いてニュートン法により求める。
(ρ_v , ρ_L の求め方は上述の蒸気単相、液単相の場合と同様。)
- ④ 各成分について f_{v1} および f_{L1} を式 (17) から求める。
- ⑤ $K_1 = (f_{L1}/y_{L1}) / (f_{v1}/y_{v1})$ を求める。
- ⑥ $f_{v1} = f_{L1}$ の判定
- ⑦ ⑥の条件を満たしてなければ、 $y_{L1} = (K_2 - 1) / (K_2 - K_1)$, $y_{v1} = K_1 y_{L1}$ と修正して②に戻る。
- ⑧ ⑥の条件を満たしていれば、式 (15), (16) および (18) で蒸気および液の $h-h^0$, $s-s^0$ および $C_p-C_p^0$ を求めて計算を終える。

(ii) P, y_v を与えた場合 (露点温度の計算)

この場合は、温度 T および液の濃度 y_L を仮定して、 ρ_v および ρ_L を状態方程式 (9) から求め、条件式 (5) ~ (8) を満足するように T および y_L を修正する。以下にその詳細を、図5に計算のフローチャートを示す。

- ① P, y_{vi} を与え、T および y_{Li} の初期値を与える。
(ここでは、 $T = \sum T_{sat,i} y_{vi}$, $y_{Li} = y_{vi}$ とした。)
- ② 混合則により蒸気および液それぞれの状態方程式の定数を求める。
- ③ ρ_v および ρ_L を式 (9) を用いてニュートン法により求める。
(ρ_v , ρ_L の求め方は上述の蒸気単相、液単相の場合と同様。)
- ④ 各成分について f_{v1} および f_{L1} を式 (17) から求める。
- ⑤ $K_1 = (f_{v1}/y_{v1}) / (f_{L1}/y_{L1})$ を求める。
- ⑥ $f_{v1} = f_{L1}$ の判定
- ⑦ ⑥の条件を満たしてなければ、 $T = T f_{L1} / f_{v1}$, $y_{Li} = K_1 y_{vi}$ と修正して②に戻る。
- ⑧ ⑥の条件を満たしていれば、式 (15), (16)

および (18) で蒸気および液の $h-h^0$, $s-s^0$ および $C_p-C_p^0$ を求めて計算を終える。

(iii) P, y_L を与えた場合 (沸点温度の計算)

この場合は、温度 T および蒸気の濃度 y_v を仮定して、 ρ_v および ρ_L を状態方程式 (9) から求め、条件式 (5) ~ (8) を満足するように T および y_v を修正する。計算は前述の P, y_v を与えた場合と同様であるので、その詳細は省略する。図6に計算のフローチャートを示す。

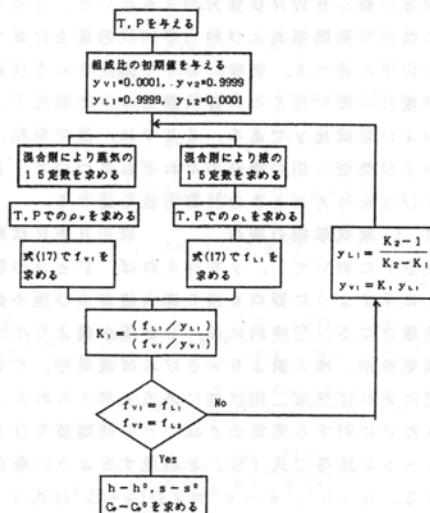


図4 気液二相計算のフローチャート (P, Tを与えた場合)

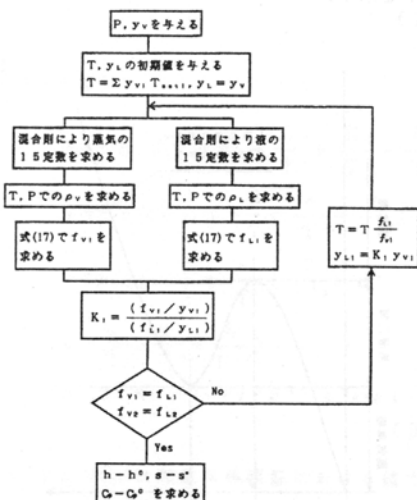


図5 気液二相計算のフローチャート (P, y_v を与えた場合)

(iv) T, y_i を与えた場合 (露点圧力の計算)

この場合は、圧力 P および液の濃度 y_i を仮定して、 ρ_v および ρ_L を状態方程式(9)から求め、条件式(5)~(8)を満足するように P および y_i を修正する。以下にその詳細を、図7に計算のフローチャートを示す。

- ① T, y_{vi} を与え、 P および y_{Li} の初期値を与える。(ここでは、 $P = \sum P_{sat,i} y_{vi}$ 、 $y_{Li} = y_{vi}$ とした。)
- ② 混合則により蒸気および液それぞれの状態方程式の係数を求める。
- ③ ρ_v および ρ_L を式(9)を用いてニュートン法により求める。
(ρ_v, ρ_L の求め方は上述の蒸気単相、液単相の場合と同様。)
- ④ 各成分について f_{vi} および f_{Li} を式(17)から求める。
- ⑤ $K_i = (f_{vi}/y_{vi}) / (f_{Li}/y_{Li})$ を求める。
- ⑥ $f_{vi} = f_{Li}$ の判定
- ⑦ ⑥の条件を満たしていれば、 $P = P f_{Li} / f_{vi}$ 、 $y_{Li} = K_i y_{vi}$ と修正して②に戻る。
- ⑧ ⑥の条件を満たしていれば、式(15)、(16)および(18)で蒸気および液の $h-h^0$ 、 $s-s^0$ および $C_p-C_p^0$ を求めて計算を終える。

(v) T, y_i を与えた場合 (沸点圧力の計算)

この場合は、圧力 P および蒸気の濃度 y_i を仮定して、 ρ_v および ρ_L を状態方程式(9)から求め、条件式(5)~(8)を満足するように P および y_i を修正する。計算は前述の T, y_{vi} を与えた場合と同様であるので、その詳細は省略する。図8に計算のフローチャートを示す。

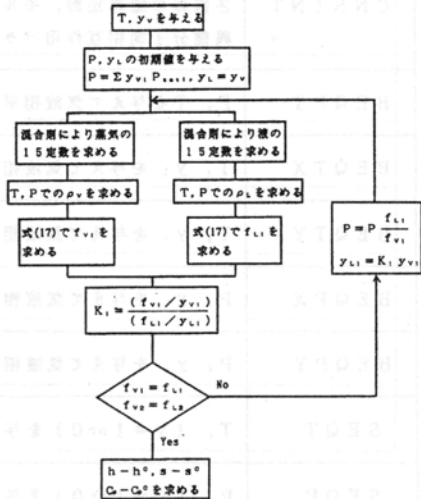


図7 気液二相計算のフローチャート (T, y_vを与えた場合)

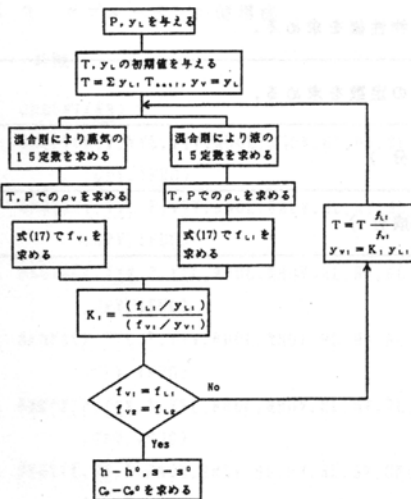


図6 気液二相計算のフローチャート (P, y_Lを与えた場合)

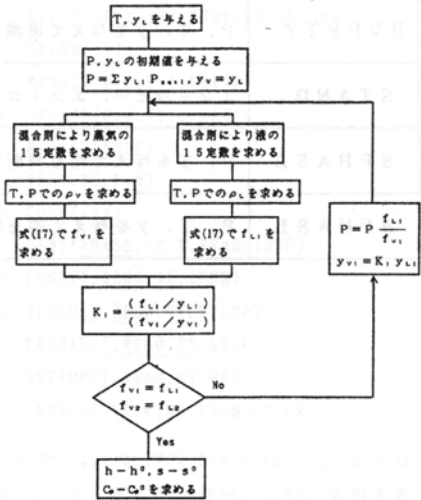


図8 気液二相計算のフローチャート (T, y_Lを与えた場合)

4. サブルーチンの利用

4.1 サブルーチンの機能

a) 利用者が直接CALLするサブルーチン

サブルーチン名	機 能
CNSTNT	各媒体の臨界定数, モル質量, 偏心係数, 理想気体状態の比熱の式の係数, 沸点, 異種分子間相互作用パラメータ, ガス定数を与える。
BEQPT	P, Tを与えて気液相平衡状態の他の熱力学的物性値を求める。(二成分)
BEQTX	T, y_L を与えて気液相平衡状態の他の熱力学的物性値を求める。(二成分)
BEQTY	T, y_v を与えて気液相平衡状態の他の熱力学的物性値を求める。(二成分)
BEQPX	P, y_L を与えて気液相平衡状態の他の熱力学的物性値を求める。(二成分)
BEQPY	P, y_v を与えて気液相平衡状態の他の熱力学的物性値を求める。(二成分)
SEQT	T, ($y = 1$ or 0)を与えて飽和状態の他の熱力学的物性値を求める。(単一成分)
SEQP	P, ($y = 1$ or 0)を与えて飽和状態の他の熱力学的物性値を求める。(単一成分)
BLQPTX	P, T, y を与えて圧縮液の熱物性値物性値を求める。
BVPPTY	P, T, y を与えて過熱蒸気の熱物性値物性値を求める。
STAND	エンタルピー, エントロピーの基準の為の定数を求める。
SPHASE	P, Tを与えて相を判断する。(単一成分)
BPHASE	P, T, y を与えて相を判断する。(二成分)

b) その他の必要なサブルーチン

サブルーチン名	機能
PSAT	Tを与えて飽和圧力を計算する。(単一成分の近似式より)
TSAT	Pを与えて飽和温度を計算する。(単一成分の近似式より)
COEFF	修正BWR状態方程式の係数を求める。
DENS	P, Tを与えて密度を計算する。
FUGA	各成分のフガシティを求める。
SPECH	比熱 $C_p - C_p^0$ を計算する。
ENTHAL	比エンタルピー $h - h^0$ を計算する。
ENTROP	比エントロピー $s - s^0$ を計算する。
IDEAL	理想状態の C_p^0, h^0, s^0 を計算する。

4.2 サブルーチンの使用法

a) 引数

1. CNSTNT(NR)
2. BEQPT(P, I, YYL, YYV, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, IFUG)
3. BEQTX(I, YYL, P, YYV, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, IFUG)
4. BEQTY(I, YYV, P, YYL, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, IFUG)
5. BEQPX(P, YYL, T, YYV, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, IFUG)
6. BEQPY(P, YYV, T, YYL, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, IFUG)
7. SEQT(I, YY, P, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, ICHK)
8. SEQP(P, YY, T, RHOL, RHOV, HL, HV, SL, SV, CPL, CPV, ICHK)
9. BLQPTX(P, I, YYL, RHOL, HL, SL, CPL)
10. BVPPTY(P, I, YYV, RHOV, HV, SV, CPV)
11. STAND(YYI)
12. SPHASE(P, I, YYI, PHASE)
13. BPHASE(P, I, YYI, PHASE)
14. PSAT(I, PS, N)
15. TSAT(TS, P, N)
16. COEFF(YY)
17. DENS(PHASE, PP, I, RRHO, IRHO)
18. FUGA(I, RRHO, YY, IFUG)
19. SPECH(I, RRHO, YY, DELCP)
20. ENTHAL(I, RRHO, YY, DELH)
21. ENTROP(I, RRHO, YY, DELS)
22. IDEAL(I, YY, HIDM, SIDM, CPIDM)

ここで、12, 13, 17の PHASE は、'L' または 'E' または 'V' で、それぞれ液相、二相、気相を表す。また、アンダーラインは与える変数、その他は結果を示す。

b) 引数の内容および単位

変数	内 容	単 位	変数	内 容	kJ/kg K
NR(2)	冷媒の種類, NR(i)=i成分	単位	DELCP	比熱 $C_p - C_p^0$	kJ/kg K
N	媒体の種類	—	CPIDM	理想気体状態の比熱 C_p^0	kJ/kg K
P	圧力	kPa	DELH	比エンタルピー $h - h^0$	kJ/kg
PS	飽和圧力	kPa	HIDM	理想気体状態のエンタルピー h^0	kJ/kg
T	温度	K	HL	液のエンタルピー	kJ/kg
TS	飽和温度	K	HV	蒸気のエンタルピー	kJ/kg
YY(2)	モル分率	—	DELS	比エントロピー $s - s^0$	kJ/kg K
YYT(2)	バルクのモル分率	—	SIDM	理想気体状態のエントロピー s^0	kJ/kg K
YYL(2)	液相のモル分率	—	SL	液のエントロピー	kJ/kg K
YYY(2)	気相のモル分率	—	SV	蒸気のエントロピー	kJ/kg K
RRHO	密度	mol/l	PHASE	相の状態 (L:液, V:蒸気, E:二相)	—
RHOL	液の密度	kg/m ³	IRHO	密度の繰返し計算回数	—
RHOV	蒸気の密度	kg/m ³	IFUG	相平衡計算の繰返し計算回数	—
FUG(2)	フガシィ	atm	ICHK	相平衡計算の繰返し計算回数	—

C) 共通ブロック変数

COMMON/CONST1/1R(2)

COMMON/CONSTR/MW(2), PC(2), TC(2), VVC(2), W(2),
TBI(2)

COMMON/CONST2/R

COMMON/INT/MM(2,2)

COMMON/CCPID/C1(2), C2(2), C3(2), C4(2), C5(2),
C6(2), CH(2), CS(2)COMMON/COEF1/AN, BN, CM, DN, EM, FM, GN, OM, ALPM,
GAMM, AOM, BOM, COM, DOM, EOMCOMMON/COEF2/A(2), B(2), C(2), D(2), E(2), F(2),
G(2), O(2), ALP(2), GAM(2), AO(2),
BO(2), CO(2), DO(2), EO(2)

COMMON/STND/HSTAND, SSTAND

4.3 その他の注意事項

(1) サブルーチンを使用する前に、冷媒の組合せを NR(2)で指定し、CONSTNTをCALLしておく必要がある。

(2) 比エンタルピー及び比エントロピーを計算する際には、先に冷媒の組成比をYYT(2)で与えSTANDをCALLしておく必要がある。

(2) 4.2章のサブルーチン11~15のBEQ_ _におけるHL, HV, SL, SV, CPL, CPVはバルク組成 YYTの

場合の比エンタルピー、比エントロピー、定圧比熱である。

(4) IRHO, IFUG, ICHKが51になっている場合には計算が収束していない可能性がある。

(5) 変数の値の保護のため、メインプログラムが4.2章c)のCOMMON文を有していることが望まれる。

(6) 異種分子間相互作用パラメータは実測データに基づいた値を用いた法がよい。

文 献

- (1) 斎藤正三郎, 平衡物性推算の基礎, 培風館, (1983).
- (2) 宮良明男, 非共沸混合冷媒を用いたヒートポンプサイクルの高性能化に関する研究, 博士論文(九州大学), (1989).
- (3) Benedict, M. Webb, G.B. and Rubin, L.C., J.Chem. Phys., 8, 334(1940).
- (4) Starling, K.E. and Han, M.S., Hydrocarbon Processing, 51(5), 129(1972).
- (5) Nishiumi, H. and Saito, S., An improved generalized BWR equation of state applicable to low reduced temperatures, J.Chem.Eng.Japan, 8(5), pp.356-360(1975).