

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2005～2008

課題番号：17560194

研究課題名（和文） アンモニア水溶液の熱力学性質に関する研究

研究課題名（英文） Study of Thermodynamic Properties of Aqueous Solution of Ammonia

研究代表者

小口 幸成（OGUCHI KOSEI）

神奈川工科大学・学長

研究者番号：50051602

研究成果の概要：

アンモニア水溶液の熱力学性質のうち、もっとも基礎的で重要な $pVTx$ 性質を精密に実測した。アンモニア水溶液は、アンモニア濃度が薄い状態では、水に特有の最大密度現象が現れることが予想される。しかし、従来はこの現象を実験的に確認した例はなかったため、本研究において最大密度現象を世界で初めて精密に測定し、その現象が現れる状態領域を明らかにした。アンモニア水溶液の国際状態方程式は最大密度の精度が劣るため、修正する必要があることが判明した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,200,000	0	1,200,000
2006年度	900,000	0	900,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	3,500,000	420,000	3,920,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：アンモニア水溶液，熱力学性質， $pVTx$ 性質，状態方程式。

1. 研究開始当初の背景

アンモニア水溶液は、地球環境に配慮した自然媒体であると同時に、廃熱回収用新媒体として国際的に期待されている物質であるので、信頼性の高い熱力学状態方程式が待望されている。同状態方程式の現状は以下のとおりである。

(1) 水および水蒸気の研究用状態方程式[1]は、1995年に国際水・蒸気性質協会によって国際状態方程式に認定された。アンモニア水

溶液の水の状態方程式の基礎式として使用されている。

(2) アンモニアの状態方程式[2]は、2004年にISO国際状態方程式として認定された。アンモニア水溶液のアンモニアの状態方程式として使用されている。

(3) アンモニア水溶液の国際状態方程式[3]は、2001年に国際水・蒸気性質協会によって認定された。同状態方程式は、上述の(1)および(2)を基礎式とし、アンモニアと水の混合組

成による影響を表した状態方程式になっている。

上述の各国際状態方程式には、それぞれ以下のような問題点が存在する。

(1) 水および水蒸気の研究用状態方程式は、広い領域にわたって従来の実測値を高精度で再現できるようになっているが、複雑な状態方程式となっている。

(2) アンモニアの状態方程式[2]は臨界点近傍をはじめ純物質としての熱力学的性質を正しく表現していないところがある。

(3) アンモニア水溶液の国際状態方程式[3]は、臨界点近傍および低温域・低濃度域の最大密度軌跡を正しく表現していない。

以上の背景に立って、本研究はこれらを改善するための基礎研究として重要な研究である。

2. 研究の目的

本研究は、上述の背景に鑑みて、現有の高精度 $pVTx$ 性質測定装置を一部改良して使用することによって、以下を研究の目的とする。

(1) アンモニア水溶液の状態方程式作成を達成するため、熱力学性質の中で最も基礎的で重要な $pVTx$ 性質を実験的に測定する。

(2) さらに、その重要な起点として、アンモニア水溶液の最大密度現象を定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、以下のような実施計画を立案した。

(1) 現有の $pVTx$ 性質測定装置を一部改良して本研究に使用し、熱力学性質の中で最も基礎的で重要な $pVTx$ 性質を実験的に精密に実測する。たとえば、交流の定電源装置を購入し、現有装置を補強するなどの改良を行う。

現有の $pVTx$ 性質実験装置は、代替フロンの熱物性研究に使用され、実績を残している実験装置であり、周辺装置を強化して実験精度の改善をはかる。

(2) アンモニア水溶液の熱力学性質に関する調査研究を継続して実施する。

(3) $pVTx$ 性質の実験研究の内容は、水およびアンモニアの純物質について実験的に測定し、実験装置の再現性・健全性を確認するとともに、従来の研究成果と比較検討し、両純物質の熱力学性質の問題点を明らかにする。

(4) 上述の実測値に基づいて、新たな国際状態方程式を提案していくための基礎研究として、最も重要な熱物性であるアンモニア水溶液の最大密度現象を定量的に明らかにする。

(5) 定容比熱の実験装置を設計製作し、予備実験を行う。熱量測定の問題点を改善するための知見を得る。

(6) スケーリング法則を考慮して臨界点近傍

における各種状態方程式を検討する。

4. 研究成果

(1) 研究の基本方針

アンモニア水溶液は、低温度差からの廃熱回収用新媒体として国際的に期待されている物質であるため、研究代表者は国際水・蒸気性質協会からの要請もあり、アンモニア水溶液の熱力学性質について4年間にわたって研究を継続してきた。その過程から、重点的に研究すべき問題が鮮明となり、本研究課題となった。

研究実績は以下のとおりである。

アンモニア水溶液の液体状態での充填には、水を加圧充填するために高圧ハンドポンプが必要である。従来使用していた高圧ハンドポンプが使用中に破損したため、新規に購入した。

従来実施していたアンモニア水溶液の $pVTx$ 性質の実験結果の一部を発表した。

$pVTx$ 性質の実験研究を、アンモニアの組成0~100 mol%の範囲において実測値を得た。

定容比熱の実験装置を設計製作するため、最も重要な熱損失量の推定方法の検討を行ったが、成功には至らなかった。

国際水・蒸気性質協会において制定されたアンモニア水溶液の国際状態方程式について、実用可能な形にFORTRANプログラムを開発した。

状態方程式作成にもっとも重要な情報は、気液平衡状態における熱物性値である。前述のプログラムを使用して、実験計画を立案した。

(2) 最大密度測定について

アンモニア水溶液の $pVTx$ 性質に関する実験研究は、表1に示すように公表されている。さらに、筆者は、実験装置の再現性の確認等を実施するため、水の最大密度測定について表2の範囲で実測した。

アンモニア水溶液の最大密度測定については、筆者は実験研究を行い、それぞれ温度260-309 K、圧力0.8-16.92 MPa、密度966-996 kg/m³ および組成0.014~0.0955 mol/molの範囲で10組成について公表したが、さらに表3の範囲で実測値を得ている。

(3) 実測結果および考察

水の最大密度の実測結果の一例

表4に水の最大密度決定用の等容線に沿った実測結果を示し、同表の実測結果を図1に図示した。

最大密度現象とは、等圧線に沿って温度を変化させたとき、密度が最大になる状態が生ずることであり、この状態は等容線に沿って温度を変化させたときに圧力が最小になる状態と一致していることである。このことは、

理論的に明確に証明される。本研究では、後者の方法で最大密度の状態点を得るものであり、図1のように pT 線図上で極小値を示す曲線によって、この状態点を示すことができる。

表1 アンモニア水溶液の p/Tx 性質に関する実験研究(ただし, IAPWS: 国際水・蒸気性質協会の略, IAPWS-95: 1995年に制定した水の国際状態式。)

組成	温度	圧力	密度	点数
XNH3	T	p		data
mol/mol	K	MPa	kg/m3	pts.
	Investigators			
0	IAPWS-95			
0.01-0.1	260-523	0.07-37	880-996	396
	Ellerwald M., Harms-Watzenberg F., Oguchi K. et al.			
0.1-0.2	253-523	0.05-37	790-964	301
	Ellerwald M., Harms-Watzenberg F., Munakata T. et al, Oguchi K. et al.			
0.2-0.4	243-523	0.07-37	790-933	473
	Ellerwald M., Neuhausen B.S. et al., Harms-Watzenberg F., Kondo J. et al.			
0.4-0.6	243-523	0.04-37	695-883	626
	Ellerwald M., Neuhausen B.S. et al., Harms-Watzenberg F., Munakata T. et al., Oguchi K. et al.			
0.6-0.8	243-523	0.05-37	464-823	639
	Ellerwald M., Neuhausen B.S., Harms-Watzenberg F., Magee J.W. et al., Munakata T. et al.			

表1(つづき1)

組成	温度	圧力	密度	点数
XNH3	T	p		data
mol/mol	K	MPa	kg/m3	pts.
	Investigators			
0.8-1	301-523	0.04-37	129-691	752
	Ellerwald M., Harms-Watzenberg F., Magee J.W. et al., Munakata T. et al., Kondo J. et al., Oguchi K. et al.			
1	Tillner-Roth & Baehr Eq.			

表2 水の最大密度測定のための実験領域

T [K]	[kg/m3]	p [MPa]	Data Points
337-347	981-984	0.0987-14.6523	11
291-232	991-1000	3.0853-14.2448	13
274-288	1005-1006	13.2816-14.7141	12
272-308	1000-1003	4.4684-15.2190	18
270-281	1001	2.7903-4.0742	11

表3 アンモニア水溶液の最大密度測定のための実験領域

T [K]	[kg/m3]	p [MPa]	x [mol/mol]	Data Points
270-298	989-992	3.97-10.23	0.0302	16
268-295	977-985	7.17-13.85	0.0513	18
260-294	969-972	3.14-15.13	0.0999	17
259-289	962-964	1.37-11.64	0.1086	17
267-288	950-953	0.30-12.63	0.1436	13

アンモニア水溶液の実測結果の一例

表5にアンモニア水溶液の最大密度決定用の等容線に沿った実測結果を示し、同表の実測結果を図2に図示した。水の場合と同様に pT 線図上で極小値を示す曲線が得られている。

(4) 結論

筆者がアンモニア水溶液に関して実測した実測値を解析した結果、アンモニア水溶液の最大密度現象はアンモニア組成が約 0.1 mol/mol 以下の範囲に限られることを明らかにした。

純水について、温度 328-342 K, 圧力 2.24-15.98 MPa および密度 985-986 kg/m³ の各範囲にわたって実測値を、アンモニア水溶液の液相域について、温度 253.18-443.14 K, 圧力 0.145-17.01 MPa, 密度 67.0-997.0 kg/m³ および組成 0.014-0.9638 mol/mol の各測定範囲について実測値を得た。

アンモニア水溶液の組成 $x = 0.5 \text{ mol/mol}$ 付近においては, Tillner-Rothらの状態式は比較的实际値を相関しているが, 高温域になるにつれ密度偏差が大きくなる傾向がある.

作成した最大密度現象の相関式を解析することにより, 純水の最大密度軌跡よりも組成 0.0140 mol/mol にかけて高くなることがわかり, その後にアンモニアの濃度が濃くなるにつれ 最大密度現象の生じる温度は低くなることがわかった.

記号説明

ρ : pressure [MPa]
 T : Temperature [K]
 V : volume[m^3/kg], molar volume [m^3/mol]
 x : mol-composition of ammonia
 ρ : density [kg/m^3]

文献

- [1] IAPWS (Int. Assoc. for the Prop. of Water and Steam), Guideline on the IAPWS Formulation 2000 for the Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixture, issued by IAPWS, 10 pp., (2001).
- [2] R. Tillner-Roth, F. Harms-Watzenberg and H.D. Baehr, Proc. of the 20th DKV-Tagung Heidelberg, Germany, 2, 167-181 (1993).
- [3] R. Tillner-Roth, and D.G. Friend,; A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture { Water + Ammonia } , J. Phys. Chem. Ref. Data, 27 (1), 63 (1998).
- [4] K. Oguchi and Y. Ibusuki, Proc. of 15th Symposium on thermophysical Properties., Boulder, CO, USA (2003).

表 4 水の最大密度決定のための ρ/T 性質測定の一例 ($1006 \text{ kg}/\text{m}^3$ 等容線)

T [K]	[kg/m^3]	ρ [MPa]
283.113	1006.11	13.7090
282.135	1006.16	13.5621
281.174	1006.21	13.4560
280.166	1006.26	13.3736
279.166	1006.31	13.3285
278.161	1006.35	13.2882
277.161	1006.40	13.2816
276.176	1006.44	13.3050
275.180	1006.48	13.3549
274.120	1006.52	13.4368
285.140	1006.01	13.9942
288.147	1005.84	14.7141

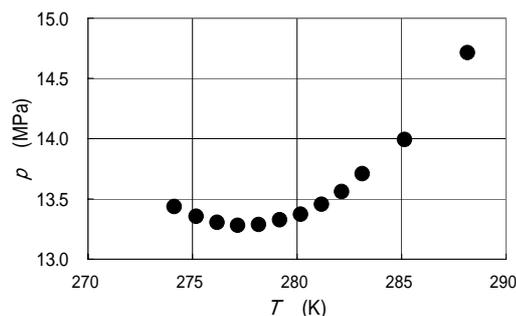


図 1 表 4 の実測値のプロット例 (ρT 線図)

表 5 アンモニア水溶液の最大密度決定のための ρ/Tx 性質測定の一例 (アンモニア組成 0.0302 mol/mol)

T [K]	[kg/m^3]	ρ [MPa]	x [mol/mol]
270.14	991.12	4.3468	0.0302
271.14	991.06	4.2230	
272.15	991.05	4.1135	
273.14	991.01	4.0403	
274.15	990.97	3.9922	
275.15	990.93	3.9702	
277.15	990.84	4.0080	
279.15	990.74	4.1508	
281.15	990.64	4.3925	
283.15	990.53	4.7318	
285.15	990.41	5.1711	
287.15	990.29	5.6246	
289.15	990.16	6.3177	
292.14	989.96	7.4077	
295.11	989.75	8.6962	
298.16	989.53	10.2323	

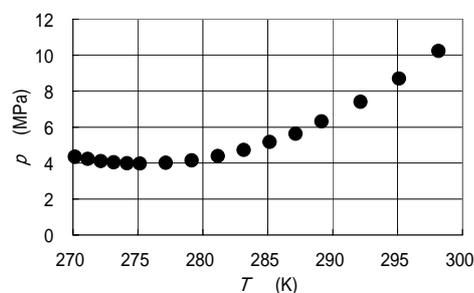


図 2 表 5 実測値のプロット例 (ρT 線図)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

小口幸成, 「アンモニア水溶液の最大密度軌跡に関する研究」, 第 29 回日本熱物性シンポジウム, Oct. 8-10, 2008, 東京 (日本女子大学). (主催 : 日本熱物性学会)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小口 幸成 (OGUCHI KOSEI)

神奈川工科大学・学長

研究者番号：5 0 0 5 1 6 0 2

(2)研究分担者

(3)連携研究者