

# 機械工学実験における CO<sub>2</sub> の蒸気圧測定

(圧力 40~70 bar における測定)

小口 幸成 , 原田 俊明 , 三浦 直勝

Vapour Pressure Measurements for Carbon Dioxide under High Pressures in the  
Mechanical Engineering Laboratory Work for the Required Course  
of the Undergraduate Program

Kosei OGUCHI, Toshiaki HARADA and Naokatsu MIURA

## Abstract

The selection of the theme for the thermodynamic course of the laboratory work in Mechanical Engineering is discussed, and the vapour pressure measurement for carbon dioxide under high pressures is newly introduced for the required course of the undergraduate program. This experimental method is described precisely and its effects on education are presented.

## 1. ま え が き

幾徳工業大学は1975年4月に開学されたが、工学部機械工学科においては2年次生に機械工学実験 I, 3年次生に機械工学実験 II を必修科目として履修させることになった。

機械工学実験を実施するにあたり、各講義担当教員の間で学生実験題目を検討し、実験装置を準備することになり、熱工学関係に関して種々検討を行い研究を重ねた。その結果、講義内容による制約、学生の能力なども考慮し、機械工学実験としては新しい内容の題目を選定した。

本報告は、機械工学実験 II の実験題目(熱工学関係、前期)に関し検討した内容、学生実験結果の解析および教育上の効果について述べたものである。

### 記号および単位

$P$ : (絶対) 圧力 (bar)

$T$ : (絶対) 温度 (K)

$t$ : セ氏温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) =  $T - 273.15$

$V$ : モル容積 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

### 添字記号

$c$ : 臨界点における状態

$s$ : 飽和状態

IUPAC: 文献<sup>2)</sup>による値

### 基礎的数値

$P_c = 73.825 \text{ bar}$  (CO<sub>2</sub> の臨界圧力)

$T_c = 304.21 \text{ K}$  (CO<sub>2</sub> の臨界温度)

## 2. 実験題目の選定

従来、機械工学実験として行われている実験題目を分類すると、表1のようになる。

最近の工学教育においては、特に基礎教育が強張され、カリキュラムに関しては応用的なものよりも基礎的な内容の講義が多くなってきている。

実験題目を選定する場合にも、講義内容を補うもの、多くの計測手段を経験できるもの、最小限必要な計測法の原理が理解できるものなど比較的基礎的な目的に応じた方針を立てることが多い。計測法に関しては、全実験題目の総合的な判断と方針によって条件づけられるべきであり、過渡的な段階においては学生の平均的な能力も大いに考慮する必要があるので、次のような方針に従った。

- (1) 熱工学関係、とくに熱力学の講義を補う内容であること。
- (2) 実際のプラントなどで生じる高圧あるいは高温

表1 Example of Thermodynamic Subjects of Laboratory Works in Mechanical Engineering

- (1) 基礎事項に関する題目：  
温度計の検定，温度測定，動力の測定，回転数の測定など。
- (2) 性能試験に関する題目：  
熱機関（内燃機関，ガスタービン，蒸気原動機，ボイラ，小形蒸気タービンなど）の性能試験，冷凍機の性能試験，圧縮機の性能試験など。
- (3) 伝熱に関する題目：  
熱伝導率（熱通過率）の測定，対流熱伝達（平板，円管内，層流，乱流など）に関する実験，熱交換器に関する実験，液滴の蒸発に関する実験，沸騰に関する実験（沸騰曲線など）など。
- (4) 燃焼に関する題目：  
燃料の発熱量の測定，燃焼実験（燃焼ガスの分析），燃料の性質に関する実験（ASTM 蒸留試験，引火点試験）など。

における自然現象を視覚によって観察し，その現象を解析する方法を学べること。

- (3) 基本的な計測（例えば，長さ，質量，温度，重力加速度，熱膨張など）は物理学実験で行われるべきであるから，これらを手段として充分活用できる内容であること。
- (4) 実測値のバラツキが小さく，実験誤差の解析が系統だてて行え，誤差の取扱いについて理解しやすいこと。
- (5) 数式的な取扱いが簡単で，相関式の作成も行いやすいもの。

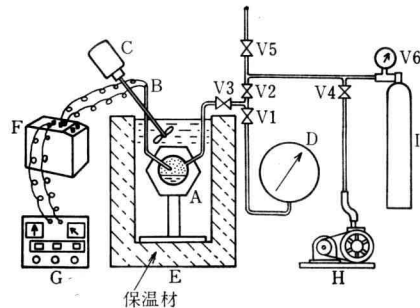
以上の方針を前提とし，表1の実験題目を検討したが，物理学実験と重複する，選択科目に属した講義と関連している，未履習の講義と関連している，実測値のバラツキが大きく場合によっては実験の目的を充分達成できないなどの理由によって，新しい題目を考える必要が生じた。そのため上記の方針を充分検討した結果，実在気体（蒸気）の性質に関する題目が適しているとの結論に達し，その中でも湿り蒸気の性質に関連した題目を選定した。

実験題目を「飽和蒸気圧の測定」とし，高温で行うには時間がかかりすぎるので，温度  $0\sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲，圧力  $10\sim 100\text{ bar}$  の範囲で行うことにした。物質は純物質を対象とし， $\text{CO}_2$  およびフロン系冷媒について検討したが研究報告の多い  $\text{CO}_2$  を使用することにした。

### 3. 実験装置および実験方法

#### (1) 実験装置

文献<sup>1)</sup>の臨界温度検出用試料容器を参考にして試料容



A: 試料容器, B: CA 熱電対, C: 攪拌装置, D: 精密級圧力計, E: 恒温槽, F:  $0^{\circ}\text{C}$  基準温度装置, G: 電位差計, H: 真空ポンプ, I: 試料ポンプ, V1~V5: 高圧弁

図1 Schematic diagram of experimental apparatus

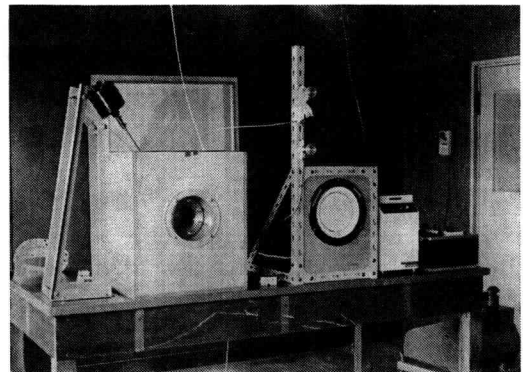
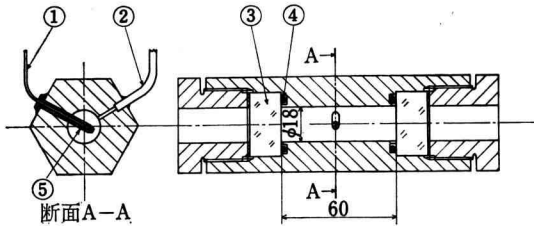


図2 Experimental apparatus



1 熱電対, 2 配管, 3 硬質ガラス, 4 テフロン O リング, 5 熱電対保護管

図 3 Piezometer

器を設計し, 飽和蒸気圧を測定できるように圧力計を接続して, 図 1 のような実験装置を製作した。図 2 にはその全景を示した。

試料容器の詳細を図 3 に示した。容器内の現象を硬質ガラスを通して観察することができ, また容器内の試料の温度を熱電対によって測定できるように保護管が挿入されている。この容器について 150 bar までの耐圧試験を行った。試料容器, 高压弁, 配管などは SUS304 製である。

電位差計の最小目盛は 0.01 mV, 圧力計の最小目盛は 0.2 kgf/cm<sup>2</sup>, また両計測器の器差および精度はともに最小目盛以下であった。零接点には電子冷却式のものを使用し, 極めて安定した 0°C が得られている。

これらの精度をもった計測器類, 試料容器, 高压弁, 配管, 攪拌機, 恒温槽, 真空ポンプ, 高純度 CO<sub>2</sub> ボンベなどの総経費は 1 装置平均約 50 万円であった。

### (2) 実験方法

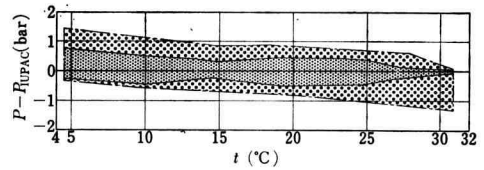
試料容器, 圧力計および配管系を充分フラッシングを行ってから試料を充てんする。学生実験中試料充てんを行うと時間が不足するので予め充てんしておく必要がある。

恒温槽の温度は, 氷と温水によって調節すれば充分である。設定温度を 0~40°C とすれば, 熱媒体として水を使用し充分安定した定常温度が得られる。充分平衡状態に達したところで, 測定を開始する。

実験中, 試料容器内のメニスカスの挙動と着色現象を観察する。メニスカスの挙動と状態線図の上での状態変化との対応がつかうよう指導する。

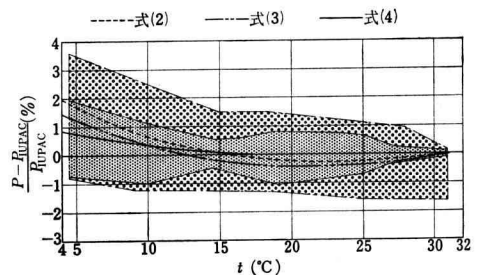
### 4. 学生実験結果

各班 4~6 人から成る合計 20 班の学生実験によって得られた実験結果について, 文献値<sup>2)</sup>を基準にして比較すると図 4~6 のようになる。



実測値の範囲 実測値の60%が存在する範囲

図 4 Deviation (bar) of saturation pressure



実測値の範囲 実測値の60%が存在する範囲

図 5 Deviation (%) of saturation pressure

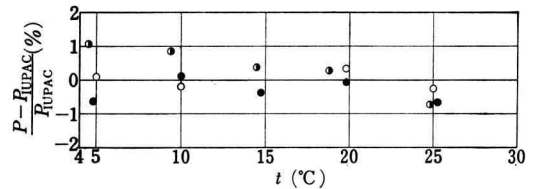


図 6 Deviation of saturation pressure (Example of good results)

比較の基準にとって相関式<sup>2)</sup>は, 従来の代表的な実測値を  $\pm 0.10\%$  以内で相関している。図 4 および 5 には, 学生実験による実測値のこの相関式からの圧力偏差を示したが, 実測値の約 60% は圧力偏差  $\pm 0.5$  bar 程度で得られている。

本実験結果において最大のバラツキを示した実測値について, 実測値の確率誤差, 計測器の精度, 読みとり誤差などの総和として実験誤差を求めると, 温度だけについて最大 0.2°C, 圧力だけについて最大 0.3 bar であった。この推定の中には純度の低下によるものは含まれていない。しかし温度と圧力の間には関係があり, CO<sub>2</sub> の蒸気圧に関し温度 0~31°C の範囲においては温度誤差 0.2°C は蒸気圧 0.2~0.3 bar に相当するので, 温度に誤差がないとしたときの蒸気圧だけの誤差は 0.5~0.6 bar となる。図 4~6 に関しては, この誤差を基準にし

て判断しなければならない。

したがって、実測値の約60%のものは使用した計測器の精度から妥当なものであり、残りの40%については純度の低化、非平衡の状態における測定、計測の誤り、実験技術の未熟さなどが原因している。図6には実験結果の良い例を示した。また、使用した圧力計の精度は比較的良いが、原点の移動がみられ、この点も実験上の注意として重要である。

また、圧力計および配管の一部が恒温槽の外にあるため、この中に充てんされた試料は恒温槽内の温度とは異なり室温になっている。CO<sub>2</sub>の臨界温度は約31.0°Cであり、室温が31°C以下である場合には圧力計および配管の一部の温度が室温であるため、試料の充てん量によっては配管内などで液化することがある。したがって、このような温度状態では臨界点近傍までの測定は不可能であるが、室温以下の温度範囲では蒸気圧の実測値は正しい値を示す。また室温以上において試料容器内のメナスが消滅しても、指示される圧力は配管内における液化(凝縮)によることがあり、この点も実際におこっている現象を判断させるのに役立つ。

臨界点近傍における着色現象を観察させるためには、恒温槽の外にある配管系を31°C以上に保てば良い。着色現象が観察できる場合には、クラスターとの関係、定容比熱、熱伝導率、粘度などの異常現象、スケール法則など最近の研究現状も話題にすることが好ましい。

相関式の作成は簡単な相関式で試みるよう指導する。たとえば

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = a\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \quad (1)$$

の形で作成すると、図4の全実測値を使用して最小二乗法によって

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = -7.0487\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \quad (2)$$

が得られる。実測値の約60%に相当する実験精度以内の実測値に対しては

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = -7.1024\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \quad (3)$$

が得られる。さらに複雑な形で求めると

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P_s}{P_c}\right) = & -6.8594\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right) \\ & - 3.4802\left(1 - \frac{T_s}{T_c}\right)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

となる。

図5には、式(2)、(3)および(4)を示した。同図よ

り明らかなように、本実験の実験精度程度では、上式間の相違は重要ではなく、簡単な相関式で充分である。しかし、蒸発潜熱を計算すると偏差が大きくなり、物性値については精度の良い実測値によらなければならないことも理解できるし、物性値の使用についても充分注意を要することを経験できる。

## 5. 教育効果

### (1) 期待される教育効果

本実験題目によって期待される教育効果をあげると次のようになる。

- (i) 状態曲面(図7)と相変化を理解する。
- (ii) 状態変化をPT線図およびPV線図上で理解できる。(メナスカスの挙動と状態変化の関係が理解できる。)
- (iii) 湿り蒸気の状態量の示し方を誘導できる。
- (iv) Clausius-Clapeyron式を誘導できる。
- (v) 国際単位系‘SI’を扱える。
- (vi) 実測値に基づいて相関式を作成できる。(グラフから相関式の形を推測できる。)
- (vii) 誘導状態量である蒸発潜熱を計算できる。(講義で習った関係式を使う。微分ができる。)
- (viii) 誤差の推定を系統だてて行える。
- (ix) 実験には慎重な態度が必要であることを知らせることができる。
- (x) 小人数で熱力学の講義内容の理解度を確認でき、補講できる。

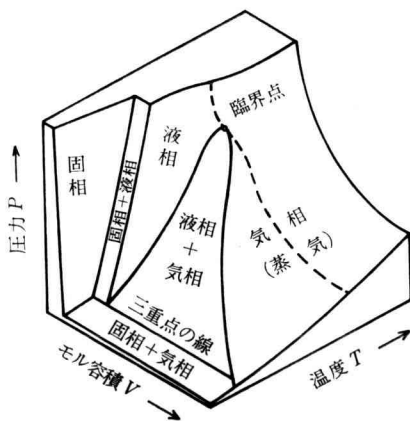


図7. PVT surface of general substances

## (2) 現われた教育効果

本学の機械工学実験では試験を行っていないので、理解度を確認することはできない。しかし、前期末試験において、教育効果の一端が現われていたので紹介すると次のとおりである。

昭和 52 年度熱力学および演習 II の前期末試験の試験問題は 4 問から成り、問 1 は常識問題、問 2 はサイクルなどに関した一般的問題、問 3 は湿り蒸気に関したもので乾き度の変化やエネルギー変化のある問題、問 4 は湿り空気に関する問題であった。

試験問題には難易度があるが、この場合問 3 が最も難しい。また個人差が現われると思われるが、人数が多いので問題にならない。

本実験題目に関連した問題は問 3 である。まず、問題着手率を見ると、問 3 は 80% の学生が問題に着手しており、問 1 および 4 が 70%、問 2 は 50% であった。問題の内容は多く、時間内に全てを解答することは困難で、得意な問題から着手すると考えられる。問題に着手した学生に対して得点者率 (= 得点した学生数 / 問題に着手した学生数) を見ると、問 3 は 90% の学生が得点しており、問 2 および 4 は 60%、問 1 は 30% であった。また、各問について得点率 (= 得点合計 / (解答者 × 満点)) を見ると、問 1、2 および 4 はほぼ同率であるが、問 3 については、これらの 3 倍の得点率となっていた。

以上の結果を検討すると、ほとんど全ての学生が本実

験題目に関連した問題に着手しており、問題の山があたったとしても、その得点率が良いこと、特に得点率が他の問題に比して極だっていることから、試験勉強においても問題の理解が容易であったことと思われる。

## 6. あとがき

ここに紹介した教育効果は 1 例にすぎないが、教育効果がすぐに現われることは一般にはあまり期待できない。しかし、講義内容を補う種類のものでは比較的効果が早く現われるので、本実験題目のような選定方法も場合によっては必要であろう。すなわち、学生の能力に応じた教育方法も時には良い効果をもたらすことを確認した。

おわりに、学生実験の指導にあたって、熱力学の講義不足の点を補ってくださった本学機械工学科教授 浅野 弥祐先生、実験装置の製作を具体化してくださった同教授 西田元夫先生、および実験装置の組立てを手伝ってくださった同熱実験室技術職員 市川小八氏に、深く感謝申し上げます。

## 文 献

- (1) 小口・ほか 4 名, 日本機械学会論文集, **41** (344), 1234/1242 (1975).
- (2) IUPAC, "International Thermodynamic Tables of the Fluid State-3, Carbon Dioxide", (1973) Pergamon Press.