発生炉ガスの熱力学的考察⁽¹⁾

(昭和 18 年 5 月 13 日 第 443 回 講演會に於て講演)

正 員 中 村 林 二 郎⁽²⁾

1. 緒 言

ガス発生炉は固体燃料より気体燃料を作る装置であつて、若し燃焼の際に遊離する熱量を化学エネルギーと名付けるならば、化学エネルギーを固体燃料から気体燃料に移し変へる操作を行ふものと考へる事が出来る。化学エネルギーは化学変化に依てその一部又は全部が熱に変換される一方、可逆反應に於ては逆方向の化学反應に依て、熱を吸収して化学エネルギーに変へる事が出来る。可逆反應に於ては熱を他の形のエネルギーに変換する事が、その逆の過程と殆ど同じ容易さで行はれる事は注目すべき点であらう。

ガス発生炉が一つのエネルギーの変換器であるならば當然其処に熱工学的の考慮が拂はれて然るべきである。本文に於ては先づ熱平衡の条件を導入して論じ、更に化学的平衡が成立つてゐると仮定した場合に就て論じた。熱平衡の見地からすれば、発生炉は固体燃料の化学エネルギーとして受入れたものを気体燃料の化学エネルギーに変換するのであり、発熱吸熱兩反應を組合せる事によりこの目的を達するのであるが、反應を行ふ部は反應速度を大とするため高温とせねばならないし、反應終了後の燃料も亦高温であるため當然相當量の熱損失がある事が考へられる。この熱損失が発生ガスに如何なる影響を與へるかを数量的に求めた。炉内の或場所に於て化学平衡が成立つてゐるものと仮定する事は乱暴であるが試みに仮定して見ると次の各事項が判る。即ち反應を終了した部分のガス温度、その部の発生ガス中の水蒸気量、熱損失の中ガスの持ち逃げ熱量、可能なる最大ガス発熱量等で発生炉改造上大いに参考となる。

2. 純粹の炭素を燃料とする湿式発生炉ガス

i. 仮定 純粹の炭素を燃料とする湿式発生炉ガスの成分と熱損失との關係を理論的に導くため次の如き仮定をする。

1. 燃料は純粹の炭素のみとす。
2. 反應に與るもの及び生成物は $C, O_2, N_2, CO_2, CO, H_2O$, 及び H_2 のみとす。
3. 吸入される空気蒸気又は水及び機関吸入ガス温度は總て常溫とす。
4. 発生ガス中の酸素量はこれを無視す。

以上の仮定の他に計算の便のため熱損失を発生ガスに比例するものとして、標準状態における発生ガス量 $1 m^3$ 當り L kcal とす。

ii. 蒸気添加の場合

先づ反應に與る H_2O を蒸気とし熱計算のため、反應の行

はれる多くの化学反應方程式中より次の 3 式をとる。

こゝに q_1, q_2, q_3 は夫々恒圧の下における (1), (2), (3) の反應により炭素 $1 kmol$ に対して発熱又は吸熱する熱量で kcal/kmol で表はされるものとす。酸素源として空気を用ひる故、空気中にある反應に與らない物質が容積で酸素の n 倍あるとし、これを窒素で代表させ、(1) 式の反應が $x kmol$, (2) 式の反應が $y kmol$, (3) 式の反應が $z kmol$ だけ同時に行はれるものとすれば

これを加へて

$G = (1), (2), (3)$ 式が夫々 $x, y, z kmol$ 反應した時の発生ガス全 $kmol$ 数

$\alpha =$ その時の $CO_2 \%$

$\beta =$ $CO \%$

$\gamma =$ $H_2 \%$

$\delta =$ $N_2 \%$

とすれば

を得る。標準状態の発生ガス $1 m^3$ 當りの熱損失を L kcal とした故 $1 kmol$ のガスは標準状態に於て $22.4 m^3$ を占めるから、全熱損失は $22.4 L \cdot G$ kcal となる故

即ち化学反應による発熱量から吸熱量を差引いたものは、一部は炉の周囲から輻射や傳導や対流で失はれ、冷却水がある場合にはそれにも熱を奪はれ、残りは発生ガスの持逃げ熱量

で示される (a), (b), (c) 3 式は夫々 (1)+(2); (3) $\times$ 2-(2); (3)-(2) により導かれ $q_4 = q_1$, $q_2 = 2q_3 - q_2$, $q_6 = q_2 - q_3$ として求められるため、(1), (2), (3) 式で代表する事が出来る。

(1) Thermodynamical Treatment to Producer Gas.

(2) Rinjiro NAKAMURA, Member. The Railway Technical Institute, Japan. 鉄道技術研究所。

[昭和 19 年 2 月]

として持去られ、これはガス冷却器で冷されて了ふのであり、総て失はれて了ふのである。

(4), (5), (6), (7) より x, y, z を消去すれば

$$\alpha + (\beta - \gamma)/2 - \delta/n = 0$$

(5), (6), (7), (9) より x, y, z を消去すれば

$$q_1\delta/n - q_2(\beta - \gamma)/2 - q_3\gamma = 2240L$$

定義より

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 100$$

故に $\beta + \gamma + \delta = 100 - \alpha$ (10)

$$-\beta + \gamma + (2/n)\delta = 2\alpha$$
(11)

$$-q_2\beta - (2q_3 - q_2)\gamma + (2q_1/n)\delta = 4480L$$
(12)

(10), (11), (12) を α, L を既知として解けば

$$\beta = \frac{1}{A} \left[\frac{200}{n} (q_1 + 2q_3 - q_2) - 2\alpha \left\{ \frac{3}{n} q_1 + \left(\frac{1}{n} + 1 \right) (2q_3 - q_2) \right\} + 4480L \left(\frac{2}{n} - 1 \right) \right]$$

$$\gamma = \frac{1}{A} \left[\frac{200}{n} (q_1 - q_2) + 2\alpha \left\{ \frac{1}{n} q_1 + \left(\frac{2}{n} + 1 \right) q_2 \right\} - 4480L \left(\frac{2}{n} + 1 \right) \right]$$

$$\delta = \frac{1}{A} [200q_3 - 2\alpha(2q_2 - q_3) + 8960L]$$

こゝに $A = \frac{4}{n} q_1 - \frac{4}{n} q_2 + 2 \left(1 + \frac{2}{n} \right) q_3$

これ等に $q_1 = 97200 \text{ kcal/kmol}$

$q_2 = 38800 \text{ kcal/kmol}$

$q_3 = 28400 \text{ kcal/kmol}^{(4)}$

$n = 79/21$

を代入して計算すれば

$$\beta = 41.1 - 0.01407L - 1.345\alpha$$
(13)

$$\gamma = 20.8 - 0.04602L + 1.005\alpha$$
(14)

$$\delta = 38.1 + 0.06010L - 0.650\alpha$$
(15)

CO の発熱量を 3035 kcal/Nm^3 , H_2 の発熱量を 2570 kcal/Nm^3 (Nm^3 は標準状態 1 m^3 を意味す) とし

$Q = \text{発生ガス } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 當りのガス発熱量 kcal/Nm}^3$

$a = \text{発生ガス } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 當りの空気所要量 Nm}^3/\text{Nm}^3$

$S = \text{発生ガス } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 中の水素を作るに}$

要する蒸気量 kg/Nm^3

$C = \text{発生ガス } 1 \text{ Nm}^3 \text{ 當りの炭素消費量 kg/Nm}^3$

$E = C \text{ kg の炭素の有する熱量 kcal/Nm}^3$

$m = 1 \text{ Nm}^3 \text{ の発生炉ガスを完全燃焼さ}$

せるに要する理論空気量 Nm^3/Nm^3

$M = \text{理論空気との混合気発熱量 kcal/Nm}^3$

とすれば

$$Q = 3035\beta/100 + 2570\gamma/100$$

$$Q = 1782 - 1.610L - 15.02\alpha$$
(16)

$$a = \delta/79 = 0.482 + 0.000761L - 0.00822\alpha$$
(17)

$$S = (18/22.4)(\gamma/100) = \gamma/124.3$$

$$\therefore S = 0.167 - 0.000370L - 0.00808\alpha$$
(18)

(4) 機械学会発行、機械工学便覧による。

$$C = (12/22.4) (\alpha + \beta)/100 = 0.220 - 0.0000754L$$

$$-0.00185\alpha$$
(19)

$$E = 8100C = 1782 - 0.610L - 15.02\alpha$$
(20)

$$m = (1/0.21)(\beta + \gamma)/200 = 1.474 - 0.001431L - 0.00812\alpha$$
(21)

$$M = Q/(1+m)$$
(22)

次に発生炉の効率を η とし

$$\eta = Q/E$$

$$= 1 - L/E$$

を以て定義すれば $L = (1 - \eta)E$ を得、これを (20) 式に代入すれば

$$L = (1782 - 15.02\alpha) \times (1 - \eta) / \{1 + (1 - \eta)0.610\}$$
(23)

を得、(23) 式を (13)~(21) 式に代入すればこれ等の式の熱損失 L の代りに効率 η が入り η が一定ならばこれ等は総て α の 1 次式となる。

これを図示すれば第 4 図、第 5 図となる。(13)~(22) 式を図示すれば第 1, 2, 3 図を得る。

iii. 水添加の場合 仮定 3 は一般に成立つとは考へられな故水蒸気発生に要する熱を熱損失中に考へ、液体水が反応に與るものとして同じ計算を行ひ符号に総てダッシュを附して記すれば

第 1 図 純粹の炭素を燃料とする
発生炉ガス特性 (1)
各成分組成 (蒸気添加)

第 2 図 純粹の炭素を燃料とする
発生炉ガス特性 (2)
(蒸気添加) 発熱量及び理論混合気発熱量

$$\begin{aligned}\beta' &= 39.92 - 0.01152 L' - 1.401\alpha' \\ \gamma' &= 17.04 - 0.03767 L' + 0.823\alpha' \\ \delta' &= 43.04 + 0.04918 L' - 0.422\alpha' \\ Q' &= 1650 - 1.318 L' - 21.38\alpha' \\ m' &= 1.356 - 0.001171 L' - 0.01377\alpha' \\ M' &= Q'/m'\end{aligned}$$

これ等を図示すれば第6図、第7図となる。

第3図 純粹の炭素を燃料とする発生炉ガス特性 (3)
炭素消費率、吸入空気率、水分解量(蒸気添加)

iv. 排気ガス一部吸入の影響 機関排気ガス中には多量の CO_2 ガスを含んでゐる。これを再び炉の中に吸入し還元して CO ガスとして機関に吸入させれば燃料の経済になる事は明らかである。併し乍ら (1) 式の発熱反応が行はれずに CO_2 ガスが出た事になり、それだけ発熱量少く、換言すればそれだけ熱損失があつたと同じ事になる。従てガス成分にも悪い影響を及ぼす事は必至である。併し機関排気は高温であるのでその有する熱量を旨く利用すれば、或量迄排気を加へてもガスの成分を不変に保つ事が出来る。排気中には O_2 や CO その他可燃成分もあるが、これ等は無視し得るものとし、排気ガスは CO_2 , H_2O 蒸気及び N_2 のみより成るものとする。供給すべき蒸気量は添加排気中に含まれる蒸気量より一般に大であるから、排気中の蒸気量と新に加ふべき蒸気量との合計が z モルであると考え。排気の吸入量をその中に含まれる CO_2 のモル数で表はし、(1), (2), (3) 式が夫々 x, y, z モルであるのに対して u モルとす。排気中には CO_2 の v 倍量の N_2 がある故

$$u(\text{CO}_2 + v\text{N}_2) = u(\text{CO}_2 + u\text{N}_2)$$

が熱の出入なしに新に吸入空気(左辺)及び発生ガス(右辺)中に加はる故 (1)'(2)'(3)' と上の式とを加へて全体の反応式を求めれば、

$$\begin{aligned}(x+y+z)\text{C} + x\text{O}_2 + z\text{H}_2\text{O} + n(x+u)\text{N}_2 + u\text{CO}_2 \\ = (x-y+u)\text{CO}_2 + (2y+z)\text{CO} + z\text{H}_2 + n(x+u)\text{N}_2 \\ + xq_1 - yq_2 - zq_3\end{aligned}$$

第4図 効率一定とした時の発生炉ガス特性

第5図 効率一定とした時の発生炉ガス特性

となり (4), (7) 及び (8) 式は夫々次の (4)', (7)' 及び (8)' 式となる。

$$x - y + u = \alpha G / 100 \dots\dots\dots (4)'$$

$$n(x + u) = \delta G / 100 \dots\dots\dots (7)'$$

$$(n+1)(x+u) + y + 2z = G \dots\dots\dots (8)'$$

こゝで $u/G = \xi/100$ 又は $u = \xi G/100$ 即ち加へた排気ガス中の CO_2 量の発生ガス量に対する割合を $\xi\%$ と置けば、(12) 式は次の (12)' 式となる。

[昭和19年2月]

第 6 図 水添加の発生炉ガス特性

第 7 図 水添加の発生炉ガス特性

$$-q_2\beta - (2q_3 - q_2)\gamma + (2q_1/n)\delta = 4480L + 2\xi q_1 \dots (12)'$$

(12)' 式の右辺を書き直して

$$4480L + 2\xi q_1 = 4480(L + L')$$

$$\text{と置けば } L' = \xi q_1 / 2240 = 43.39\xi \dots (24)$$

となる。即ち発生ガス量の $\xi\%$ の CO_2 ガスを含む排気ガスを吸入する事は、排気を吸入しない代りに発生ガス 1Nm^3 當り 43.39ξ kcal だけ熱損失が増加したのと同じガス成分となる。この熱損失の増加量を仮想熱損失と名付ける。この影響を見るには第 1 図、第 2 図等の熱損失線を 43.39ξ だけ平行移動すればよい。

第 10 卷 第 38 号 (第 2 部)]

第 8 図 排気を吸入した場合発生ガスに影響を及ぼさないために吸入ガスを加熱すべき温度

望ましいのである。炉入口における吸入空気蒸気乃至は一部の排気のエンタルピーの増加は、炉入口温度不変にして熱損失が減少したのと同じ効果を生ずる。従て排気により吸入空気を $\theta^\circ\text{C}$ だけ予熱し同温度の排気と共に炉に吸入させた時、温度上昇による熱損失の減少と、排気添加による熱損失の増加とが等しい時は両者相殺してガス成分を不変に保つ事が出来る。今水蒸気の有する熱量を無視し、 CO_2 、 N_2 及び空気のみを考へてその条件を求めんとす。

簡単のため水蒸気を除いた排気を考へ、吸入する空気の ζ 倍の排気を空気と一緒に吸入するものとすれば、 CO_2 は排気中に $1/(n+1)$ だけ存在し吸入空気量は発生ガス量の $\alpha\%$ なる故

$$\alpha\zeta(n+1) = \xi$$

空気、 CO_2 、 N_2 の恒圧比熱を夫々 C_{pa} 、 $C_{p\alpha}$ 、 $C_{p\delta}$ kcal/kg $\cdot^\circ\text{C}$ とし密度を γ_a 、 γ_α 、 γ_δ kg/m 3 とすれば、発生ガス成分不変の条件は

$$\int_0^\theta \{ \gamma_a C_{pa} + \gamma_\alpha C_{p\alpha} \xi / (n+1) + \gamma_\delta C_{p\delta} n \zeta / (n+1) \} a \theta / (\theta + 273) d\theta = 4339 \alpha \zeta / (n+1)$$

今比熱は不変として 0°C から 100°C 迄の平均比熱を用ひ、 $C_{pa} = 0.241$ 、 $C_{p\alpha} = 0.210$ 、 $C_{p\delta} = 0.250$ kcal/kg $\cdot^\circ\text{C}$ 、 $\gamma_a = 1.293$ $\theta / (\theta + 273)$ 、 $\gamma_\alpha = 1.976 \theta / (\theta + 273)$ 、 $\gamma_\delta = 1.250 \theta / (\theta + 273)$ 及び $n = 79/21$ を代入すれば

$$0.336 \zeta \theta + 0.3116 \theta - 911.2 \zeta = 0$$

$$\therefore (\zeta + 0.934)(\theta - 2732) = -2552 \dots (25)$$

即ち $\zeta = -0.934$ 及び $\theta = 2732$ を漸近線とする双曲線となる。尚比熱の温度による変化を考慮し、更に水蒸気を考慮すればこの温度は低下する。

これを計算図示すれば第 8 図を得る。同図を見れば気温より 100°C だけ高温の排気を吸入し得るならば、水蒸気を含まない排気を吸入空気の 0.035 倍だけ吸入してもガスの成分は悪くならない事が判る。

vi. 空気予熱のため熱損失の減少 排気を添加せずに空気だけを予熱して吸入した場合は何の位の得になるかを考へて見るに 8 式によれば、吸入空気の発生ガス量に対する百分

率 α は

$$\alpha = 48.2 + 0.0761 L - 0.822 \alpha$$

で表はされる。今吸入空気を $\theta^\circ\text{C}$ だけ予熱したために熱損失が $L_1 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$ だけ減少したとすれば、 L_1 だけ熱損失が減少した時の吸入空気のエンタルピの増加が熱損失の減少に等しいと置き、 500°C 迄の平均比熱 $0.314 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$ を用ひ

$$0.314\{48.2 + 0.0761(L - L_1) - 0.822\alpha\}\theta = 100 L_1$$

$$0.314\theta\alpha - 0.314 \times 0.0761 L_1\theta - 100 L_1 = 0$$

$$(\theta + 4.182)(L_1 - 13.14\alpha) = -54.980\alpha \dots\dots\dots(26)$$

従て θ を幾ら大にしても L_1 は 13.14α より大きくはなり得ない。これを計算図示すれば第9図を得る。 θ が 500°C 以下では殆ど温度上昇と熱損失減少とは比例してゐる。

第9図 吸入空気予熱の熱損失に及ぶ影響

熱損失 $300 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$, $\alpha = 4\%$ のガスが発生炉入口空気を 500°C 予熱した時の影響を見るに、第9図より $L_1/\alpha = 1.4$, 第3図より $\alpha = 64\%$, $\therefore L_1 = 89.5\%$, 第16式よりガス発熱量は $144.1 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$ だけ増加し、第2図より混合気、発熱量は約 $28.6 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$ 増加する。従て出力は約 4.7% 増加する。この範囲内では予熱温度と出力増加%とは殆ど比例する故、同じ熱損失のガスに対しては、他の予熱温度に対する出力の増加を直ちに求める事が出来る。

vii. 発生ガスの有する熱で水蒸気を作る事 炉出口におけるガスは一般に高温であるため、これを冷却し機関の充填効率の増加を図つてゐる。併しガスの持逃げ熱量は非常に大きいもので、 500°C の発生炉ガス 1 Nm^3 當り約 160 kcal の熱を保有してゐるのである。これを大気で冷却してふ事は不経済である。そこで今この熱で水を蒸発し必要な水蒸気を作る事が出来るか否かを計算して見る。但しこゝでは分解して水素その他となる水蒸気のみを取扱い、水蒸気の儘で炉を素通りするものは無視する。――後述の如くこれは普通のガスでは 2% 以下である。

炉に吸入すべき水蒸気量 S (18) 式により示される。

$$S = 0.167 - 0.000370 L - 0.00808 \alpha$$

水の蒸発のために要する熱量を $600 \text{ kcal}/\text{kg}$ とすれば

$$(600/100) S = 100.4 + 4.845 \alpha - 0.2215 L \text{ kcal}/\text{Nm}^3 \quad (27)$$

これを計算図示すれば第6図を得る。

次に発生ガスの持逃げ熱量を求める。 0°C ~ 500°C 間の平均恒圧比熱を用ひ標準状態の体積當りの値で CO_2 , CO , H_2 , N_2 の値を夫々 0.472 , 0.317 , 0.312 , $0.317 \text{ kcal}/\text{Nm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ とする。従て持逃げ総熱量 L_g は

$$L_g = (0.472\alpha + 0.317\beta + 0.312\gamma + 0.317\delta)\theta/100$$

$$L_g = (0.147\alpha + 0.000283L + 31.6)\theta/100 \dots\dots\dots(28)$$

第10図 水蒸気蒸発のために必要な熱量及び排気ガス持ち逃げ熱量

これを $\theta = 500^\circ\text{C}$ として第10図に水蒸気蒸発に要する熱量と共に図示す。同図に明かな如く、大部分に於ては発生ガスの持逃げ熱量は所要水蒸気の蒸発熱より遙かに大である故、水蒸気は発生ガスとの熱交換に依て作れる事が出来る。後述の如く同じ $\text{CO}_2\%$ に於ては熱損失が小になればなる程出口温度は高まり、必要水蒸気量も増大するのであるから、同じ熱交換面積で添加水蒸気量を自動的に且有効に調節する事が出来る。

3. 炭化水素を含む燃料を用ひた湿式発生炉ガス

実際の発生炉ガス燃料は相當量の炭化水素その他有機化合物を含み、そのため発生ガスは純粹の炭素を燃料とするものと異つて来る。併し乍ら若し炭化水素の分解熱が無視出来るものとすれば⁽⁵⁾、純粹の炭素を燃料とする発生炉ガスに他から一定量の水素を加へたと同じ事になり、非常に簡単になる。従て此処では炭化水素の分解熱又は生成熱は燃料の燃焼熱に比し無視出来るものとす。純粹の炭素を燃料とする発生炉ガス成分 CO_2 , CO , H_2 , $\text{N}_2\%$ を夫々 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ とす。これに或量の炭化水素分解水素が混ぜられたガスの各成分%を $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2$ とし、 $\gamma_2 = \gamma_h + \gamma_w$ と置き、 γ_h は他より炭化水素分解水素として熱の出入なく混入された水素量、 γ_w は純粹の炭素を燃料とした発生炉ガス中の水素量とす。然る時は

$$\alpha_2 = (1 - \gamma_h/100)\alpha_1 \quad \beta_2 = (1 - \gamma_h/100)\beta_1$$

$$\gamma_2 = (1 - \gamma_h/100)\gamma_1 + \gamma_h \quad \delta_2 = (1 - \gamma_h/100)\delta_1$$

ガス発熱量は Q_1 であつたものが Q_2 となる

$$Q_2 = (1 - \gamma_h/100) Q_1 + 25.7 \gamma_h$$

完全燃焼のための理論必要空気量は m_1 であつたものが m_2 となる。

$$m_2 = (1 - \gamma_h/100) m_1 + \gamma_h/42$$

理論空気との混合気発熱量は M_2 となる

$$M_2 = Q_2/(m_2 + 1)$$

第10, 11式より δ を消去すれば

(5) 炭化水素の生成熱の燃焼熱に対する割合は註(4)の発熱量を用ひた時は1929年 International Critical Tableによれば $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ の一般式を有するもので 6% , C_nH_{2n} の一般式を有するものに於ては約 7.4% , $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ の一般式を有するものに於ては約 6.4% , C_nH_n に於ては約 2% である。

[昭和19年2月]

$$(1+n)\alpha + (1+n/2)\beta + (1-n/2)\gamma = 100$$

$n=79/21$ を代入すれば

第 11 図 平衡恒数

$$\gamma = -113.5 + 5.40\alpha + 3.27\beta \quad (29)$$

α, β, γ は 29 式を満足すべきにより、この α, β, γ に

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2}{1-\gamma_h/100} \quad \beta_1 = \frac{\beta_2}{1-\gamma_h/100} \quad \gamma_1 = \frac{\gamma_2-\gamma_h}{1-\gamma_h/100}$$

を代入すれば

$$\gamma_2 - \gamma_h = 1.135 \gamma_h + \gamma_l$$

$$\therefore \gamma_2 = -113.5 + 5.40\alpha_2 + 3.27\beta_2 \quad (29)'$$

$$\therefore \gamma_h = \frac{\gamma_2 - \gamma_l}{2.135} \quad \gamma_w = \gamma_2 - \gamma_h = \frac{1.135\gamma_2 + \gamma_l}{2.135} \quad (30)$$

次に γ_h を除いたガス $1Nm^3$ 當りの熱損失 L_1 を第 13 式より計算すれば

$$L_1 = 2920 - 9566\alpha_1 - 71.7\beta_1 \quad (31)$$

γ_h を含んだガス $1Nm^3$ 當りの熱損失 L_2 は

$$L_2 = (1-\gamma_h/100)L_1$$

(27) 及び (31) 式は第 16 図、第 17 図に計算図表として示してある。

4. 化学平衡状態にありとせる場合

i. 化学平衡恒数の導入 今迄は熱平衡のみを考へたが、次に化学平衡恒数を假定し、発生炉出口におけるガスが、その温度に対して化学平衡の状態にあるものと假定して考へて見る。

平衡恒数に次の値を採る。

第 10 卷 第 38 号 (第 2 部)]

$$\log K_1 = -24900/T + 1.335 \log T - 9.65 \times 10^{-5}T + 1.37 \times 10^{-7}T^2 - 6.6 \times 10^{-11}T^3 + 1.907 \times 10^{-13}T^5 - 1.08^{(6)}$$

$$\log K_2 = -29500/T + 1.75 \log T - 1.215 \times 10^{-3}T + 1.35 \times 10^{-7}T^2 + 3.29^{(6)}$$

$$\log K_3 = -8952/T + 2.45 \log T - 1.08 \times 10^{-3}T + 1.12 \times 10^{-7}T^2 + 2.77^{(7)}$$

$$\log K_4 = -2203.24/T - 5.1588 \times 10^{-5}T^2 - 2.5426 \times 10^{-7}T^3 + 7.4617 \times 10^{-11}T^5 + 2.3^{(6)}$$

これを図示すれば第 11 図を得。同図にて明らかな如く酸素の量は $1500^\circ C$ に於て 10^{-10} の程度の値なる故全く無視して差支へない事が判る。発生ガスより水蒸気を除いたものを 100 とせる時、平衡状態にある水蒸気の量を ε とし、 $CO_2, CO, H_2\%$ を α, β, γ とすれば

$$K_3 = \frac{\beta^2}{100\alpha} \quad (32) \quad K_4 = \frac{\varepsilon\beta}{\alpha\gamma} \quad (33)$$

(32) 式より $\beta = 10\sqrt{\alpha K_3}$

(31) 式より $L = 2920 - 9566\alpha - 71.07\beta$

$$L = 2920 - 9566\alpha - 710.7\sqrt{\alpha K_3}$$

K_3 は温度により定まれる値であるので、温度 θ と $CO_2\%$

第 12 図

α とを與へると L を求める事が出来、第 12 図を得る。これより図式的に L 一定の時の α と θ の関係を求める事が出来る (第 12 図)。

(6) 工業化学會編纂實用化学便覧による。 (7) Lewis Randall; Thermodynamics 454, (1923), 香坂要三郎、発生炉ガス及水性ガス。尚 K_1, K_2 は濃度 (mol/ltr) で K_3, K_4 は分圧で表はしたものである。

(33) 式より

$$\epsilon = K_4 \alpha \gamma / \beta = K_4 \alpha \gamma / (10 \sqrt{\alpha K_3})$$

$$\therefore \epsilon = \frac{\sqrt{\alpha \gamma}}{10} \frac{K_4}{\sqrt{K_3}} \dots \dots \dots (34)$$

一方 γ は (29) 式により計算出来、第 5 図を用いると θ が求まるので第 11 図より K_4 が求まり、(34) 式より ϵ を計算する事が出来る。第 14 図 (32) 式及び (34) 式を第 18 図及び第 19 図に計算図表として示す。

ii. 熱損失量の計算

熱損失量を発生ガスの水蒸気を除いたガス 1 Nm^3 當り

第 13 図

第 1 表

温度 °C	エンタルピー kcal/ Nm^3		
	CO ₂	2 原子分子	H ₂ O (0°C の蒸気を 0 とす)
0	0	0	0
100	41.0	31.3	36.9
200	86.0	62.8	74.4
300	134	64.5	113
400	185	126	152
500	236	158	191
600	289	191	232
700	342	224	273
800	396	257	315
900	453	293	357
1000	511	329	401
1100	570	363	445
1200	630	398	491
1300	690	433	537
1400	753	469	585
1500	817	505	637

kcal で表はして、発生ガスが反応中に傳導対流輻射により奪はれる熱量 L_r 、反応を終ったガスが有する熱量 L_o 、反応に與る水蒸気を作るために要する熱量 L_w の 3 者に分ける。第 2 章第 iii 節で L' で示した値は L_o と L_r との和であり、水蒸気が反応に與るとした同章第 ii 節の L はこの

3 者の総和である。

発生炉中反應終了時に於て完全に化学平衡が成立つてゐるとし、燃料を純粹の炭素とすれば、発生炉出口温度 θ 、各成分 % β, γ, δ 及びこれと平衡にある水蒸気量が総て α と A との函数で表はされる故、各成分の各温度のエンタルピを知れば、発生ガスのエンタルピが計算出来る。各成分の摂氏零度を零とする大気圧下のエンタルピを第 1 表⁽⁸⁾に示す。但し水蒸気は零度の水蒸気を零とする値であり、零度の水を零とする値はこれに 480 kcal/ Nm^3 を加へた値である。炭酸ガス 2 原子分子及び水蒸気のエンタルピを夫々 E_1, E_2 及び E_3 (零度の水蒸気を零とせ

第 14 図

第 15 図 水蒸気を除いた発生ガス 1 Nm^3 當りの熱損失但し反應層からの熱損失を零とし、a: 発生ガスをその儘大気で冷却せる場合 b: 必要な水蒸気だけを作つた場合 c: 吸入空気、水蒸気を発生ガスと同温度に予熱した場合

る値) とすれば、

$$L_o = (E_1 - E_2) \alpha / 100 + E_2 + (E_3 + 480) \epsilon / 100$$

$$L_w = 480 \gamma / 100$$

$$L_r = 0 \text{ とした場合に } L = L_o \text{ と置けば}$$

$$L_a = L_o + L_w = (E_1 - E_2) \alpha / 100 + E_2 + E_3 \epsilon / 100 + 4.8 (\epsilon + \gamma)$$

となり、 L が α と L の函数で表はし得る事となり α と L_a との間の関係が求められる。次に水蒸気を作つて供給せる時は 4.8 ($\epsilon + \gamma$) kcal/ Nm^3 だけ熱損失が減る。その時の熱損失を L_b とすれば

$$L_b = (E_1 - E_2) \alpha / 100 + E_2 + E_3 \epsilon / 100$$

となり α と L_b との間の関係が求められる。更に吸入空気及び水蒸気

(8) Schüle, Neue Tabellen und Diagramm für technische Feuerungsse 1929.

[昭和 19 年 2 月]

を経て発生ガスと同温度に加熱して吸入させた場合、即ち最大可能熱回収量は $(E_3+480)(\epsilon+\gamma)/100+aE_2$ 但し a は発生ガス 1Nm^3 當り吸入空気量 Nm^3 である。その時の熱損失を L_e とすれば、

$$L_e=(E_1-E_2)\alpha/100+E_2-(E_3\gamma/100+aE_2)$$

となり α と L_e との関係を求める事が出来る。これ等を図示したものが第 15 図である。第 20 図に L_g 及び L_w を計算する計算図表を示す。 L_g は斯の如く吸入空気を予熱する事により回収された最小熱損失は $60\sim 70\text{kcal/Nm}^3$ となる。以上は L_r を零とせる場合である。 L_r は主として燃料の加熱冷却水の加熱蒸発及び炉壁からの放熱に依て失はれる。冷却水なき発生炉にして炉内温度の一定な定常状態における L_r は炉壁からの放熱によるもののみとなる。 L_g の一部も炉壁から放熱される。炉壁の熱貫流率を $K\text{kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ 、放熱面積を $F\text{m}^2$ 、平均温度差を $\Delta\theta^\circ\text{C}$ 、機関排気量を $D\text{l}$ 、毎分機関回転数を N 、充填効率を η_w 、混合空気率を $m\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$ とすれば、炉壁からの放熱量 L_l は

$$L_l=\frac{100K\cdot F\cdot\Delta\theta(m+1)}{3\%D\cdot N}$$

数値例として十分に保温された場合として $K=2\text{kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ 、直径 40cm 、高さ 40cm の放熱面積から平均温度差 1000°C で放熱されるものとして $F=0.5\text{m}^2$ 、 $\Delta\theta=1000^\circ\text{C}$ 、 $\eta_w=0.85$ 、 $D=4\text{l}$ 、 $N=1800\text{rev/mn}$ 、 $m=1$ とすれば $L_l=10.9\text{kcal/Nm}^3$ となり、炉壁が保温されない時として $K=20\text{kcal/m}^2\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ とすれば、 $L_l=108\text{kcal/Nm}^3$ となる。この例の如く保温するかな否かに依て L_l に非常な差異を生じ、十分に保温すれば L_l は非常に小さくする事が出来る。又同一構造のものに於ては機関回転数大なる程又絞り弁開度大なる程 L_l は小となる。

5. 実際のデータの処理方法

発生炉ガス試験の結果得たガス分析結果その他を処理する時、今迄導いた理論を應用する方法に就て述べる。ガス分析により得た各成分 % を添字 m を附して示すものとす。先づ測定水素 % の中揮発分の分解により出来たものと水の分解により出来たものとを分けるため、メタンの生成熱を無視し、メタンと漏洩空気とを除いて百分比を作り直し添字 2 を附して示す。メタン % を λ_m 、酸素 % を μ_m とすれば

$$\alpha_2=\frac{\alpha_m}{1-\{\mu(1+n)+\lambda\}/100}, \quad \beta_2=\frac{\beta_m}{1-\{\mu(1+n)+\lambda\}/100}$$

$$\gamma_2=\frac{\gamma_m}{1-\{\mu(1+n)+\lambda\}/100}$$

(29)' 式又は第 16 図の計算図表により γ_e を計算し (30) 式により r_h 及び r_w を計算すれば r_h は r_2 中の揮発分の分解により生じた水素を、 r_w は r_2 中の水の分解により生じた水素を示す。次に熱損失を計算するため $\alpha_2\beta_2$ から r_h を除いて百分比を求め、 $\alpha_1\beta_1$ を計算し (31) 式又は第 17 図の計算図表より L_p を計算し、これを次式により炉出口における 1Nm^3 當りの熱損失 L に換算する。

$$L=\frac{(1-\gamma_h/100)\{1-\lambda/100-\mu(n+1)/100\}}{1-\mu(n+1)/100}L_p$$

第 10 卷 第 38 号 (第 2 部)]

次に平衡状態とせる反應終了温度、及びその時平衡状態にある水蒸気量を求めるため、ガス組成を漏洩空気を除いて百分比をとり直し $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ とす。

$$\alpha_3=\frac{\alpha_m}{1-(n+1)\mu/100}, \quad \beta_3=\frac{\beta_m}{1-(n+1)\mu/100}$$

$$\gamma_3=\frac{\gamma_m}{1-(n+1)\mu/100}$$

この $\alpha_3\beta_3\gamma_3$ を用ひ、先づ (32) 式と第 11 図、又は第 18 図の計算図表により θ を求め、次に (33) 式と第 11 図又は第 19 図の計算図表を用ひて ϵ を求める。 ϵ は発生ガスの含む水蒸気量 (容積比) で水蒸気を除いたものを 100 とせる値である。

次に熱損失を発生ガスが反應を終つた時所有する熱量 L_g と反應中に奪はれる熱量 L_r と、反應に與かる水蒸気作成のための熱量 L_w とに分ける。水の分解により生じた r_w を発生炉出口のガスに対する百分率に直して

第 16 図 α_2, β_2 より γ_e を求める計算図表

第 17 図 α_1, β_1 より A_p を求める計算図表

$$\gamma_w' = \gamma_w \frac{1 - \mu(n+1)/100}{1 - \lambda/100 - \mu(n+1)/100}$$

計算図表第 20 図は $(E_1 - E_2)\alpha_3/100$, E_2 , $\epsilon/100$, E_2 , 4.8ϵ , $4.8\gamma_w'$ を計算する計算図表で $(E_1 - E_2)$, E_3 線上に温度 θ をとり α 或は ϵ 線上の対応する α 又は ϵ とを結び E 線との交点を求める事により, $(E_1 - E_2)\alpha_3/100$, $E_3\epsilon/100$ を求め得る如くし, E_2 線, 4.8γ 或は 4.8ϵ 線上に温度, γ 又は ϵ を採り水平線を引き E 線との交点を求める事により

第 18 図 α_3 , θ , γ_3 より ϵ を求める計算図表

第 19 図 α_3 , β_3 より θ を求める計算図表

第 20 図

E_2 , 4.8γ , 4.8ϵ を求め得る如くしたものである。斯くして求めたものを合計して L_g 及び L_w を求める事が出来て L_r は $L_r = L_g - L_w$ により求める事が出来る。更に実際の発生炉の出口温度 θ_m を測定すれば、計算により求めた θ と θ_m の差は、反応が終つた後炉出口迄の間の通路で放熱したための温度降下でありこの放熱量も同様に計算出来る。以上の取扱いにより (1) 燃料の揮発分中の水素が如何に発生ガス中に現はれるか、(2) 反応終了温度が何度になつてゐるか、(3) 従てその炭の発應性よりして反応層の長さの適否は如何、(4) 熱損失は何処から幾何づゝあるか、(5) 発生炉としての効率は何の位か、等の事が推定出来る。

6. 結 言

発生炉研究に熱工学的考察を加へる事により、熱工学的見地のみよりする改良方向は、一に熱損失を少くし、熱回収を徹底させる一手である事が明瞭となつた。これにより只に燃料の消費率が減少するのみならず、ガス発熱量が増大する事が判つた。反応速度の考慮が入つてゐないため反応条件を理論的に導く事が出来なかつたが、平衡恒数の導入により反応終了温度が推定出来、これが案外低く 600°C から 800°C である事が判つた。従て望み得る最大の効率を求める事が出来た。又揮発分が発生炉ガス成分に及ぶ影響及び実際の熱損失量を計算により求める事が出来る事になり、発生炉改造の資料を提供する事が出来る。

(昭和 18 年 10 月 30 日受付)