

1. 目的

燃料を燃焼させて発生する熱エネルギーを応用した工学機械は、現在でも数多く存在する。自動車や航空機のエンジン、発電所のガスタービンの燃焼器、家庭内のコンロやストーブなど普段目にするものも多い。

その際、燃焼を大まかに理解したり、燃焼管理を行なう上で、あるいは燃焼装置の性能を把握するために、入・出力された熱の量的関係を知ることが重要である。

その熱の量的関係を知る上で最も一般的なパラメータが燃料の「発熱量」であり、今回の実験では気体燃料としては一般的な都市ガスの発熱量を測定する。

2. 基礎事項

2. 1 発熱量とエンタルピ

ある化合物 1 モルが基準状態 [1atm, 298.15K, (25°C) ; 物理学上の標準状態 (0°C, 760mmHg) とは異なる] において、その成分元素から生成されると考えたときの反応によるエンタルピの増加を標準生成熱といい、 $\Delta H_{f,298}^\circ$ という記号で表す。ここで記号 (°) は 1 atm を意味する。反応において問題となるのは異なった化合物に蓄えられているエネルギーの差であるから、各化合物の相対的なエンタルピがわかっていればよい。そこで通常はエンタルピの原点(零度)として、成分元素の基準状態における最も安定した形、たとえば H₂ (gas), C (solid) などがとられる。その最も安定な形が気相であれば、状態は理想気体状態であると仮定される。理想気体の性質は統計熱力学により計算できるからである。このとき、分子や原子はそれぞれ温度の関数(理想気体を仮定しているので圧力には依存しない)としての生成熱を持つ。

燃焼のような発熱反応におけるエンタルピと温度の関係を図1に示す。反応物は点**A**からエネルギー保存則に従い、エンタルピ一定のまま点**B**の生成物となる。これが燃焼と呼ばれる反応である。次に点**B**においては高温な生成物の状態なのでここから燃焼前の温度(点**C**)の生成物になる。この過程において外界に熱 Q を放出する。このときの熱のことを反応熱という。このように発熱反応では、外界へ熱を放出するための系のエンタルピはその分だけ減少することになる。よって反応熱は発熱反応では負、吸熱反応では正の値を取る。生成熱についても同様である。

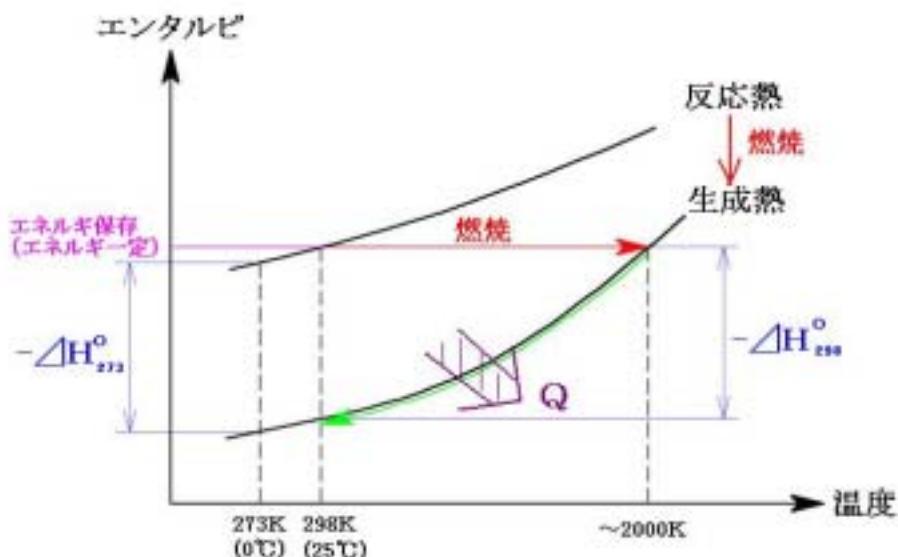


図1 エンタルピと温度の線図 (略図)

エンタルピは温度の関数であり、また反応物質と生成物質とでは比熱も異なるので、反応熱は初期温度に依存する。基準状態を選んだときの反応熱を標準反応熱といい、 ΔH_{298}° で表す。工業的な発熱量としては 0°C のそれが採られているので、それを知るには、反応熱の計算を 0°C (273.15 K) で行う必要がある。そのためには、273.15 K におけるエンタルピ (生成熱) を知らなければならない。温度 T におけるエンタルピは

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_{f,298}^\circ + \int_{298.15}^T C_p dT$$

で表される。比熱は通常温度の多項式として、次のような実験式で与えられる。

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad [\text{cal/mol}\cdot\text{K}]$$

ここで、 a, b, c, d は物質によって決まる定数である。

メタンの場合について計算する。メタンの反応式は、



と表わされる。

CH₄ (gas), O₂ (gas), CO₂ (gas), HO₂ (liquid) のエンタルピは

$$CH_4 : \Delta H_f(273.15) = -18.104 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$O_2 : \Delta H_f(273.15) = -0.175 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$CO_2 : \Delta H_f(273.15) = -94.273 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$H_2O : \Delta H_f(273.15) = -68.768 \quad [\text{kcal/mol}]$$

よって

$$-\Delta H_{273}^\circ = (-18.104 - 0.175 \times 2) - (-94.273 - 68.768 \times 2) = 213.355 \quad [\text{kcal/mol}]$$

これより、メタンの総発熱量は、9518.7 [kcal/m³N] (ここで添字 N は標準状態を表す) と得られる。燃料の燃焼によって生成物の温度は一旦上昇するが、反応物と生成物のエンタルピには共に初期温度での値で求められることに注意しなければならない。一方、標準反応熱は、 $-\Delta H_{298}^\circ = 212.794 \quad [\text{kcal/mol}]$ と得られ、0 °C のときの反応熱より 0.264 % 小さい。このように発熱量が場の温度によって変わることは Kirchhoff の法則と呼ばれているものである。なお計算には、JANAF の熱化学表 (The Joint Army-Navy-Air Force-ARPA-NASA Thermochemical Tables, Clearing House for Federal Scientific and Technical Information, Report PB-168-370, 1965) から値が取られている。

このように、もし試料ガスの組成が知られるならそのガスの発熱量は算出される。組成ガス分析により発熱量を知る手法は後述の JIS 規格の中にも規定されている。

2. 2 熱勘定

熱勘定は燃焼設備に供給される熱量と設備から出していく熱量の関係を調べ、熱が何処にどのように配分され、利用されたかを調べるものであるが、発熱量を測定するにあたっても、入・出力の熱の量的関係を把握する必要があるので、熱勘定の計算が必要となる。

熱勘定を行なう上で、注意が必要な項目は次の通りである。

- ① 対象とする燃焼設備の範囲を明確に設定する。
- ② 設備に入・出力する熱量を同一基準で測定する。
- ③ 熱計算の結果を見やすい形に表示し、使用状態を明らかにする。

《熱勘定の基準》

(1) 基準温度

熱勘定を行なうときの基準温度は原則として外気温度とする。こうする事により、空気や燃料が予熱されずに外気温度と同じ温度で設備に導入される場合は、その顕熱計算が省ける長所がある。

(2) 燃焼用空気

燃焼用空気として使用する大気の組成は、容積比で O_2 ; 21%, N_2 ; 79%、質量比で O_2 ; 23%, N_2 ; 77%とする。

(3) 燃料の発熱量

今回の実験は燃料の発熱量を測定することを目的としているが、測定するにあたって測定機器の補正係数を求めるためにメタンガスの発熱量を参考値として用いる。

燃料の発熱量は原則として真発熱量を用いるが、場合により総発熱量を用いる際には、その旨を明記する。真発熱量のときは排ガスの保有熱としてはその顕熱のみを計算すればよいが、総発熱量のときは排ガス中の H_2O 分の凝縮潜熱を加える必要がある。

《熱勘定方法》

熱勘定を行う設備範囲を明確に定め、そこに外部から入る熱量を入熱とし、出る熱量を出熱（有効熱+損失熱）とし、すべての項目について測定値に基づいて算出し、入熱、出熱の2項目にまとめる。入熱と出熱はエネルギー保存則により一致することになる。

参考として工業炉やボイラなどの一般的な燃焼設備における入熱および出熱の各項目を測定項目と関連付けて記したものを表1に示す。

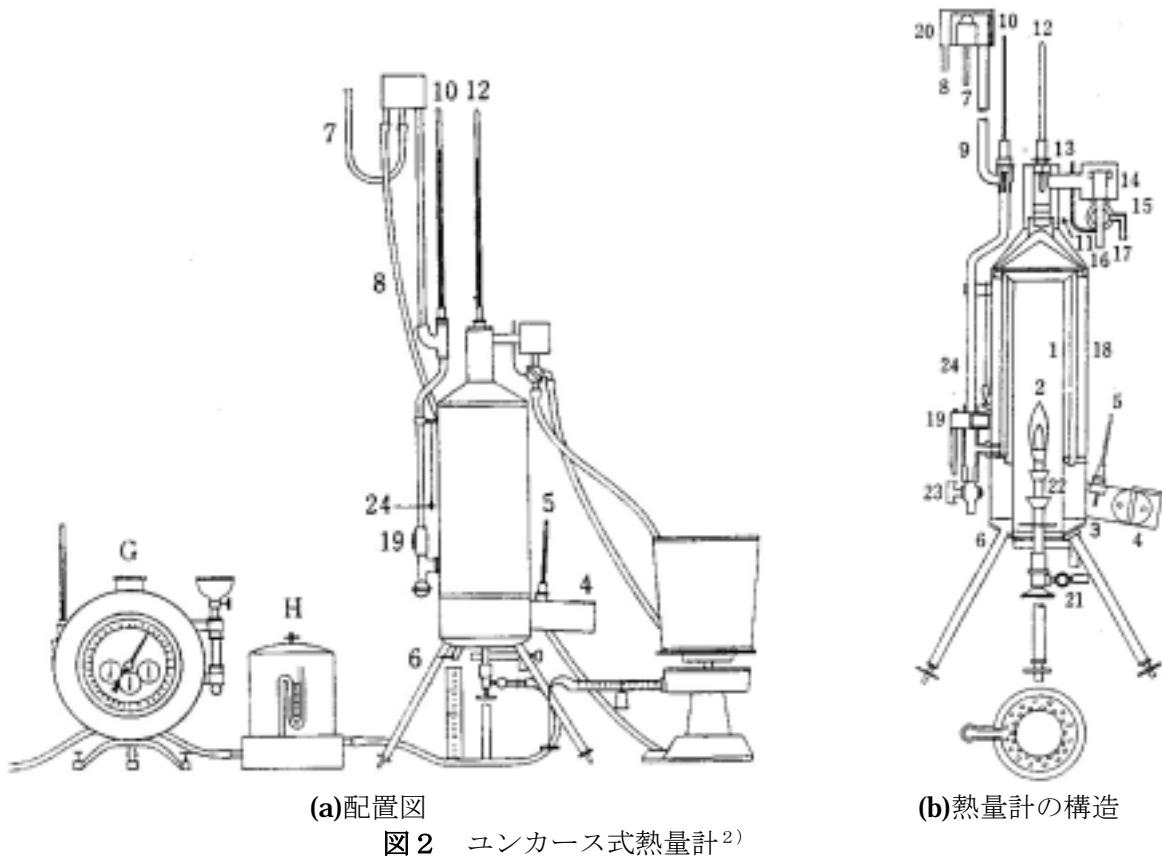
ここで循環熱とは、排ガスと熱交換して燃焼用空気を予熱する場合の、出熱の一部が入熱として再利用され設備内部で熱が循環する際に計算するもので、予熱を与えない場合には循環熱は発生しない。

表1 入熱・出熱の各項目と測定項目の関連¹⁾

	熱勘定項目	測定項目
基準温度		外気温度
入熱	ガスの燃焼熱 空気の顕熱 被熱物の保有熱 反応熱	ガス量、圧力、温度 空気量（空気量、湿度） 被熱物質量、温度 (スケール量)
出熱	被熱物の保有熱 発生蒸気の保有熱 排ガス損失 未燃損失 冷却水損失 炉壁、開口部損失 予熱空気顕熱	被熱物抽出温度 蒸気温度、乾き度、圧力、給水量、温度 排ガス組成分析、温度 流量、温度 炉壁温度、開口部面積、炉内温度 予熱空気温度
循環熱		

3. 実験方法

3. 1 測定装置



今回の実験にはユンカース式流水型熱量計を用いる。ユンカース式熱量計の配置および構造を図2に示す。

測定装置はユンカース式流水形熱量計およびその付属品、(a)G;ガスマータ、(a)H;ガス圧力調整器、流水受器、メスシリンダ、気圧計、ニードル弁および各種温度計からなり、図2に示すように配置する。

ユンカース熱量計の構造を図2(b)に示す。この図において1は燃焼室で、バーナで燃焼させたガス炎2は、まずここを上昇し、薄肉の銅管(施すずメッキ)内を下方にくだり、3を通じて放出される。この燃焼ガスの排除の速度はダンパー4によって調整され、この速度を温度計5によって測定する。燃焼ガス中の水蒸気は凝縮し、この水は6から滴下する。一方、冷水(今回は水道水を使用する)を7よりこの装置に入れ、過剰の水を溢流装置20で8を通して溢流させて一定の水平面を保持させ、水を一定のヘッドで9を通して熱量計に供給し、この温度を入口温度計10で測定する。このようにして水は熱量計の下部から入り、加熱管の間を上昇し、加熱された水は上部に集まり、板11により十分混合される。この水温を出口温度計12によって測定した後、13および14を経て16を通じて水量測定装置に入れるか、または17を通じて放出させる。この切換コック15によって行なう。この熱量計はニッケルメッキを施した銅製ジャケット18で覆う。

流水の調整はコック19によって行い、ヘッドは溢流装置20によって一定とする。試料ガスの調整はコック21によって調整される。バーナには3枚の整流版があり空気の渦流を制限し、かつ熱の下方への輻射を妨げ、熱の損失を防ぐ役割も果たす。

3. 2 測定方法

熱量計に水道水を供給し、常にオーバーフローパイプから若干の水が放流される程度とする。次に、室温近くの試料ガスをガスマータを経てガスバーナに送り、点火してガスが完全燃焼しうるよう一次空気量を調節し、ガスバーナを所定の位置に固定する。ガスバーナのノズルの径は $\phi 1.5$ とする。

熱量計内を流れる水の量を一定と、その入口と出口の温度計の示す温度差が **10~12 K** であり、かつ試料ガスと較正ガスの場合について双方でほぼ差がないようにニードル弁で燃焼ガス流量を加減する。水の出口温度の変動がなくなり、凝縮水の滴下が均一になるのを待つて、以下の操作により測定を始める。

ガスマータの指針がある位置を通過する瞬間、流水が受器に流入するように水の出口のコックを切り替え、ただちに入口温度計の目盛を付属の拡大鏡で **1/100 K** まで読み、次に指針が **1/4 l** 進んだとき同様に出口温度計の目盛を読み取り、これを記録する。以後、指針が **1/4 l** 進むごとに交互に入口および出口の水温を記録し、ガスマータの指針が **1** 回転して測定を始めたときの位置を通過する瞬間、つまり **5 l** のガスを燃焼させたとき、コックをもとに戻し、受器の水量を測って **1** 回の測定を終わる。この測定は引き続き計 **3** 回行い、そのちすみやかに、試料ガスの圧力と温度、室温、排気温度、気圧計の示度、これに付属する温度計の読みの測定を行う。

3. 3 総発熱量の算出

測定した流水入口および出口温度は、それぞれ測定回ごとに平均し、温度計の露出部分示度較正の次式により行なう。

$$t_i = t + \theta \quad \text{--- (1)}$$

$$\theta = n(t - t_r) / 6000 \quad \text{--- (2)}$$

ここで

t_i : 補正温度 [°C]

t : 読み取り温度 [°C]

t_r : 室温 [°C]

n : 露出部度数 [°C]

補正を行った後、その温度差を求め、次式により標準状態における乾燥ガス 1 m^3 の総発熱量を計算する。なお、発熱量の換算係数は有効数字 **4** けたまで計算し、総発熱量は、**10 [kcal/m³]** の位に丸めて表示する。

$$C = \frac{W \times t_d}{G} \times \frac{1}{F_1} \quad \text{--- (3)}$$

$$F_1 = \frac{273.15}{t_g + 273.15} \times \frac{B_0 + P_1 - S}{760} \times f_1 \times f_2 \quad \text{--- (4)}$$

ここで

C : 標準状態における乾燥ガスの総発熱量 [kcal/m³]

W : **1** 回の測定中に熱量計から流出した水の重さ [g]

t_d : **1** 回の測定中に熱量計内を流れた水の入口および出口の平均温度（器差補正および温度計の露出部示度補正を行ったもの）の差 [deg]

G : **1** 回の測定中に熱量計内で燃焼したガスの量 [l]

B_0 : 気圧計が示す大気圧 (B) を付属温度計の温度から **0 °C** における水銀柱の高さに換算したもので、 $B_0 = B - \alpha$ [mmHg] (α には表 1 を使用する)

t_g : 測定時におけるガスマータの中の試料ガス温度 [°C]

S : t_g における水蒸気の飽和圧力 [mmHg] (表 2 を使用する)

F_1 : 発熱量の換算係数

f_1 : 熱量計の補正係数

f_2 : ガスマータの補正係数

なお、以下に示す補正係数の算出にあたっては、発熱量算出に用いる関係式を裏返しに使い計算を行う。

3. 4 熱量計とガスマータ

JIS の規定に沿って発熱量を求めるためには、熱量計の補正係数 f_1 とガスマータの補正係数 f_2 とが知られていなければならない。これらの補正係数を得る操作が較正と呼ばれる操作である。ここでは、これら 2 つの補正係数を別々に求めず、それらの積として一括して求める。総発熱量のみを知るためにはこれで充分である。しかし、真（低位）発熱量はガスマータの補正係数 f_2 が単独に知られていなければ算出できない。補正係数が 1 でないということは、燃焼ガスの持つ発熱量がそのまま水に伝えられないことを意味する。つまり、燃焼によって発生した熱が一部分失われたり、系に別の熱源から熱が与えられたり、また、場合によって不完全燃焼したり、燃焼ガスがバーナに入る前にいくらか漏れていますということが起こっているのである。

ここでは熱量計の補正係数が 1 ではないのは、この熱量計がその構造上、熱量計と周囲大気の間で断熱でなく、周囲といろいろな熱交換があるためであると考えて補正係数を求める。前述のように発熱量が既知のガス（メタン）を燃焼させ、補正係数を実測する。同一装置であってもこの補正係数は実験条件によって変化するから、較正ガスを燃焼させる際と試料ガスを燃焼させる際とで、相互に補正係数が一致するよう双方の実験条件を設定しなければならない。

熱量計に流れ込む水の温度 t_1 は室温 t_0 より低く、流出する温度 t_2 は室温より高い。そのため、完全に断熱でない熱量計と外気との間に熱の出入りが生じる。このときの単位時間あたりの周囲大気への損失熱量を \dot{q} とすると、単位時間あたりのガスの燃焼による熱発生量 \dot{Q} 、水の流量 \dot{W} 、流水の入口温度、出口温度の間には以下の関係が成立する。

$$\dot{Q} = \dot{W}(t_2 - t_1) + \dot{q} \quad \text{--- (5)}$$

補正係数 f を導入すると

$$\dot{Q} = \dot{W}(t_2 - t_1)/f \quad \text{--- (6)}$$

$$f = 1 - \dot{q}/\dot{Q} \quad \text{--- (7)}$$

となる。損失熱量は室温と熱量計の各部分との間に温度差があることによって生じる熱量計と外気との間の熱の移動であると考えているから、熱量計内を流れる水の温度と室温とに依存する。ゆえに、較正ガスおよび試料ガスの実験で f を等しくするためには、上式より

$$\dot{W}, \quad t_0, \quad t_1, \quad t_2$$

を両者で等しくする必要がある。装置のもつ性質から、 \dot{W}, t_0, t_1 は、燃焼ガスの種類にかかわらず大きな差はない。よって熱量計の出口温度 t_2 を監視しながら、燃料ガスの流量 \dot{m} を調節し、両者で t_2 を等しくすればよい。このようにしたとき外気に対する熱量計の熱的条件に差がないため単位時間あたりの損失熱量も等しくなり、単位時間あたりの燃料ガスの熱発生量 $\dot{Q} = C'm$ も同じになります。補正係数 f も両者で等しくなる。 C' はその温度、圧力にお

ける燃料の発熱量である。この手法は、熱量計の補正係数が 1 でない理由を断熱でないためと考えて求めるものであるから、他の原因、たとえば不完全燃焼、火炎からのふく射による熱損失、計量後の燃料ガスの漏れなどの理由による分を補償することはできない。ガスマーティの補正係数 f_2 は単に容積についての誤差であるから両者で変化しないと思われ、全体の補正係数 f への f_2 の寄与は、ここでの手法でほぼ正確に補償されていると考えられる。

純粋なガスの発熱量は唯一固有の値であるはずであるが、発表されているデータは必ずしも一致しているわけではない。例えば表 2 のようである。メタンについては比較的よくあつているが、プロパンではそれぞれのデータで **10%** もの差が見受けられる。純物質の熱力学的データのうち現在最も信頼性が高いと考えられているものが、先に述べた JANAF の熱化学表である。表中にはこのデータを用いて反応熱としての燃焼熱からガスの発熱量を 2 章のように熱力学的に算出した値も示した。

なお、JIS K 2301-1992 では参考値としてメタンの総発熱量を **9537 [kcal/m³N]** と与えられる。

表 2 気体燃料の総発熱量

	JANAF の表 (1965) より算出	JIS K 2301 (API, 1961)	熱管理便覧 (1972)	化学便覧 (1958)	Schmidt, E. Thermodynamik (1960)
CO	3015.7		3035	3036	3014
H ₂	3056.4		3050	3055	3057
CH ₄	9518.7	9537	9530	9498	9570
C ₂ H ₆	16672	16830	16820	16515	16600
C ₂ H ₄	15070		15280	14892	15400
C ₃ H ₈	23724	24230	24370	23560	22500
C ₃ H ₆	21976		22540	21956	22270

4. 実験結果・考察

式(1)~(7)を用いて得た測定結果記録表を表6および表7に示す。

実験結果の概要是以下の通りである。

(1) 総合補正係数測定

メタンの総発熱量 C_{CH_4} を、 **JIS K 2301-1992** より

$$C_{CH_4} = 9537 \quad [kcal/m^3]$$

とする。

測定結果より、流水温度差 t_d および流水重量Wは、表3のようになる。

表3の値を用いて冷却水により排出された熱量を求める。排出熱量 H_i は、

$$H_i = (\text{比熱}) \times (\text{質量}) \times (\text{温度上昇})$$

により求めることができる。冷却水を純水と仮定し、比熱を 1 [kcal/kg] とすると、

$$H = \frac{1}{3} \sum H_i = \frac{1}{3} \sum_i \frac{W_i \cdot t_{d,i}}{G} \times 1 = 8755 \quad [kcal/m^3]$$

であるので、メタンガスでの発熱量換算係数 F_1 は、

$$F_1 = \frac{H}{C} = \frac{8755}{9537} = 0.9780$$

したがって、補正係数 $f_1 \times f_2$ は式(4)を用いて、

$$f_1 \times f_2 = F_1 \left/ \left\{ \left(\frac{273.15}{t_g + 273.15} \times \frac{1}{760} \right) \times (B_0 + P_1 - S) \right\} \right. = 1.032$$

表3 総合補正係数測定

	I	II	III
流水温度差 t_d [°C]	11.16	11.02	10.96
流水重量 W [g]	3936	3956	3994
測定熱量 H_i [kcal/m ³]	8786	8720	8758
熱量平均値 H [kcal/m ³]		8755	

(2) 発熱量測定

(1)同様、測定結果より流水温度差 t_d 、流水重量Wおよび測定熱量Hは表4のようになる。

また、(1)の結果より熱量計の補正係数は $f = 1.032$ であるので、都市ガスの発熱量測定時の発熱量換算係数 F_1 は、

$$F_1 = \left(\frac{273.15}{t_g + 273.15} \times \frac{1}{760} \right) \times (B_0 + P_1 - S) \times f = 0.9200$$

したがって、標準状態に換算した乾燥ガス（都市ガス）1 m³の総発熱量Cは、

$$C = \frac{H}{F_1} = \frac{10099}{0.9200} = 10980 \quad [kcal/m^3]$$

であることが得られた。

表4 発熱量測定

	I	II	III
流水温度差 t_d [°C]	10.83	10.89	10.76
流水重量 W [g]	4944	4652	4698
測定熱量 H_i [kcal/m ³]	10055	10134	10108
熱量平均値 H [kcal/m ³]		10099	

ガスの供給元である東邦ガス株式会社の都市ガスは13Aであり、13Aの組成および発熱量は次の通りである。

表5 都市ガス13Aの組成(体積%)および発熱量

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	比重(空気 = 1)	総発熱量 [kcal/m ³]	真発熱量 [kcal/m ³]
88.5	4.6	5.4	1.5	0.655	11000	9940

したがって、今回の実験で得られた都市ガスの発熱量と公称値を比較すると、

測定値発熱量；10980 [kcal/m³]

公称値発熱量；11000 [kcal/m³]

であり、公称値と実験値のズレは、

$$|10980 - 11000| = 20$$

であった。

Junkers式熱量計による測定精度は0.5%以下である²⁾が、測定値の0.5%以内に公称値があるので測定値には全く問題ない。誤差が存在したとしても、較正ガスの総発熱量の文献値の誤差、読み取り誤差や流水の不安定さ、物性値などであろう。

表6 総合補正係数測定結果表

ガス CH_4	測定場所 410	測定者	測定日時 2011年12月16日 15時45分から 16時09分まで		
標準状態に換算した純ガス 1m^3 の発熱量			$C(\text{kcal}/\text{m}^3) = \frac{H}{F_1} = 9537$ (JIS K 2301-1992)		
ガスマーター中の試料ガス温度 $t_g = 25.2^\circ\text{C}$			t_g における水蒸気の飽和圧力 $S = 24.04 \text{ mmHg}$		
室温 $t_r = 28.0^\circ\text{C}$			燃焼排気の温度 23.2°C		
ガスマーターの圧力 15 mmAq		水銀柱に換算した圧力 $P_1 = 1.3 \text{ mmHg}$			
気圧計の読み $B = 760 \text{ mmHg} (25.1^\circ\text{C})$			補正値(α) = 3.13 温度 0°C に換算した圧力 $B_0 = 760.9 \text{ mmHg}$		
1回の測定に要した試料ガス量 $G = 51$		流水温度 $^\circ\text{C}$			
蒸縮水量測定のために燃焼したガスの量 $V = 1$		1	1		
V のガスの燃焼によって生じた蒸縮水の量 $W_0 = 33.15 \text{ g}$		入口	出口	入口	出口
乾燥ガスの絶対圧力 $B_0 = 760.9$		1	30.55	19.65	30.52
$+ P_1 = 1.3$		2	30.58	19.63	30.51
$- S = 24.04$		3	30.55	19.65	30.58
		4	30.49	19.61	30.55
		5	30.43	19.59	30.60
		6	30.40	19.60	30.61
		7	30.45	19.61	30.60
		8	30.40	19.60	30.61
		9	30.45	19.60	30.61
		10	30.39	19.60	30.64
平均温度		19.35	30.47	19.61	30.59
器差補正					
露出部示度補正		-0.0246	0.0211	-0.0285	0.0226
補正温度		19.33	30.49	19.59	30.61
流水温度差 $t_s \text{ deg}$		11.16		11.02	10.96
測定した水の重さ $W \text{ g}$		3936		3956	3994
測定熱量	$\frac{W \times t_s}{G} \times 1 \text{ kcal}/\text{m}^3$		8786		8720
	平均値 $H \text{ kcal}/\text{m}^3$			8755	
発熱量換算係数 $F_1 = \frac{H}{C} =$			0.9780		
$f_1 \times f_2 = F_1 / \left(\left(\frac{273.2}{t_g + 273.2} \times \frac{1}{760} \right) \times (B_0 + P_1 - S) \right) =$			1.032		

表7 発熱量測定結果表

試料 ガス	都市ガス	測定 場所 410	測定者	測定 日時 1964年12月16日14時25分から 53分まで	
熱量計 番号	ガスマーター 番号		流氷温度計 番号	入口 出口	
ガスマーター中の試料ガス温度 t_g	24.6 °C		t_g における水蒸 気の飽和圧力 $S = 23.19$	mmHg	
室温 $t_r =$	26.5 °C		燃焼排気の温度	23.0 °C	
ガスマーターの圧力	15 mmAq	水銀柱に換算した圧力 $P_1 = 1.1$		mmHg	
気圧計の読み $B = 760.4$ mmHg (26.5 °C) 補正値(α) = 3.29	温度 0 °C に換 算した圧力 $B_0 = 760.4$ mmHg				
熱量計の補正係数 $f_1 \times$ ガスマーターの補正係数 $f_2 = 1.032$					
発熱量換算係数 $F_1 = \left(\frac{273.2}{t_g + 273.2} \times \frac{1}{760} \right) \times (B_0 + P_1 - S) \times f_1 \times f_2 = 0.9200$					
1回の測定に要 した試料ガス量 $G = 5 l$			流氷温度 °C		
蒸留水量測定のために 燃焼したガスの総量 $V = 1$			1	2	3
V のガスの燃焼によっ て生じた蒸留水の量 $W_c = 36.05 g$			入口	出口	入口
乾燥ガスの絶対圧力 $B_0 = 760.4$			19.62	30.40	19.61
$+ P_1 = 1.1$			30.39	19.60	30.40
$- S = 23.19$			19.65	30.41	19.66
			30.40	19.59	30.38
			19.68	30.40	19.68
			30.46	19.60	30.30
			19.69	30.45	19.64
			30.50	19.59	30.25
			19.65	30.40	19.61
			30.45	19.59	30.30
			19.65	30.48	19.63
			30.49	19.60	30.30
			19.68	30.45	19.64
			30.50	19.59	30.25
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22
			19.68	30.51	19.61
			30.51	19.59	30.29
			19.69	30.47	19.61
			30.49	19.60	30.35
			19.66	30.44	19.62
			30.46	19.59	30.30
			19.65	30.46	19.63
			30.49	19.58	30.32
			19.64	30.42	19.62
			30.45	19.59	30.22</

5. 課題

5. 1 排気ガス温度と室温との比較および較正ガス, 試料ガスの両実験における流水入口・出口温度の比較

表6, 表7より較正ガス・試料ガスの両実験において燃焼排気温度は室温よりも低い温度となっている。このことより、排気によって放出される熱量は、熱量計の伝熱等による熱漏れを除き、冷却水側に熱量が移動していることになる。

排ガス温度の理想は室温である。今回は、補正值測定では **4.8K**、発熱量測定では **3.5K** だけ排ガス温度が室温よりも低い。したがって実際には、燃焼排熱を上回る熱量（吸気側の室温分）も流水温度に加算されてしまうことになるが、較正実験と測定実験の排気ガス温度と室温が等しければ補正係数の熱漏れとして扱われるため、よほど温度差がない限り、それほど誤差要因とならない。

よって、欲を言えば冷却水の流量をもう少々絞って排気温度を室温に近づけるべきであったが、この温度差であれば結果に及ぼす影響は小さいと私は結論付ける。

また、両実験における流水の入・出口温度は3度の測定の平均を取ると、上2桁が一致して、3桁目の小数第一位の差が **0.1K** であるので、ほぼ等しいといえる。

5. 2 JIS 規定の中で、流水の入口温度を室温より約 **2K** 低くし、熱量計の燃焼負荷を **900～1000 [kcal/hr]** とし、さらに流水の入口と出口の間の温度差を **10～12 K** としている意味

（1）流水入口温度

5. 1節でも述べたが、今回の測定方法は排気ガス熱をすべて冷却水に移動させることにより排気熱の測定を行なう。したがって、室温と冷却水の温度差が大きいと流入時および流出時に外気との熱の授受が発生してしまうため実験精度が落ちる。

また、若干の低い温度に設定する目的は、仮に室温よりも高い温度では排気温度を室温にすることが不可能となり、排ガス側に燃焼熱の一部が残ってしまう。

もちろん、5. 1節のように、それも熱漏れの補正值として扱えばよいのであるが、補正係数が大きいと誤差が大きくなるので、理想を言えば排気温度は室温に近いことが望ましい。したがって、室温より低い温度でない限り排気温度を室温とすることはできないので、前述の温度差のことも考慮して JIS では「室温より **2K** 程度低い温度」と規定していると考えられる。

（2）燃焼負荷

燃焼負荷の量はすなわち燃焼器のサイズを示す指標である。

燃焼器サイズが小さい場合、燃焼室の体積／表面積比が大きくなり燃焼器の断熱効率が低下するため測定精度が低下する。

一方、燃焼器サイズが大きい場合は断熱効率が高いが、表面積の絶対量がどうしても大きくなるため熱放射量が大きくなり測定誤差が大きくなってしまう。

したがって、燃焼負荷量についての規定があると考えられる。

（3）流水入出口温度差

今回の発熱量測定の実験は、その誤差を **0.5%** 程度の正確さを求める実験である。また、すでに何度も述べたが、流水の測定温度および質量の測定が最も重要な測定項目である。

水は（水に限らず多くの物質は）、温度により密度や比熱が変化する。したがって、大きな温度差は物性値の観点から望ましくない。また、流入温度が室温に対して規定されているので、流出温度があまりに高いと外気に熱が伝わりやすくなるため、熱漏れの観点からも望

ましくない。

一方、温度差が小さすると、燃焼負荷が定められているため、必要な流水量が増す。この実験装置では、使用する水を外部から供給される水道などから直接に使用すると、水量や水温の変動があった場合に誤差の原因となるため、一時的に水を蓄えておくのが一般的である。そのため、装置の点から考えてある程度温度差が欲しい。また、温度差が小さすぎると読み取り誤差の観点より、温度測定を目視により温度計で行なう事を考えれば読み取り誤差を大きくしかねない。

したがって、流水入出口温度差は **10~12K** が妥当な温度差ではないかと考えられる。

5. 3 較正ガスと試料ガスとの実験で、測定した水の量の違いについて

排気燃焼ガス温度および流水の入口・出口温度が規定されているため、燃焼の際に燃料ガスの発生する熱量が異なれば、排出温度は水の流量で調整するので流水流量が異なり、結果的に流水質量の測定値も異なる結果となる。

両ガスの総発熱量は、メタンガスは **9537[kcal/m³]** (JIS K 2301) と都市ガス **13A** は **11000[kcal/m³]** (東邦ガス公称値) と差が存在する。両者の比は、

$$11000/9537 = 1.153$$

一方、流水の測定質量の比（平均値）は、

$$4665/3962 = 1.177$$

と近い比となっている。したがって、流水質量の測定値の違いは発熱量の差に起因していると考えられる。

また余談ではあるが、メタンガスの断熱燃焼温度は **1951°C**、都市ガス **13A** の断熱燃焼温度は **1960°C** と両者には大きな差は見受けられず、燃焼温度による差はほとんどない。

もちろん、燃焼温度は熱解離などの影響が含まれているが、燃焼温度は冷却に必要な流水質量とは特に関連性が見られない。

5. 4 補正係数を求めるとき、 \dot{W}_{t_0, t_1, t_2} を較正ガスと試料ガスとの実験で一致するようにしてあるが、流水出口温度 t_2 は $[\dot{Q} - \dot{q}]$ を表わす指標であり、 \dot{Q} や \dot{q} を単独に表してはいない。ここでの手法では、これで十分なのかどうか

発生熱量 Q や放出熱量 q を個々に算出しても発熱量を求ることは可能である。また、発生熱量と放出熱量が求めれば断熱効率など燃焼器の効率計算や熱勘定もできるため大変便利である。しかし、放熱量 q などは燃焼器壁面の形状や大きさ、燃焼器周りの流体の対流の有無、燃焼器の塗装の色などにより伝熱量・熱放射量が大きく異なるため算出が非常に難しい。

一方、燃焼前後において、エネルギー保存則が成り立つので上述のような熱量の算出などなくとも、「系に入れたエネルギーと系から出るエネルギーは等しい」方程式を解くことにより気体燃料の燃焼により発生するエネルギーを算出することができる。

したがって、今回の手法で十分である。また熱勘定が目的であるのならば仕方ないが、発熱量の算出が目的であるのであれば、わざわざ難解な計算をしなくとも、系をブラックボックス化して熱の量的関係をおさえる今回の方法を選択すべきである。

ただし、前提条件として、今回の手法において燃焼は完全燃焼して燃料ガスの漏れもあつてはならない。しかし、気体燃料の燃焼効率は非常に高いため、異常な空気比でない限り完全燃焼に近い燃焼が十分可能である。ガス漏れについては機器によって異なるので考察はない。

5. 5 補正係数を考えるとき, $\dot{W}, \dot{Q}, \dot{q}$ のように単位時間当たりの量を取り扱わなければいけなかった. ところが, 発熱量を求めるとき所要時間を測定していない理由について

補正係数とは単位時間当たりの熱発生量のうち, どれだけの熱量が冷却水以外に放出されたかを示すものである. ただし, 補正係数測定, 発熱量測定の両実験における補正係数は等しいと仮定している.

補正係数を求める測定において $\dot{W}, \dot{Q}, \dot{q}$ のように単位時間あたりの量を取り扱ったのは, 単位時間という規格量として扱うことで較正ガスと試料ガスの補正係数を一致させることができるからである. 補正係数が求まれば, 今回の測定では時間に関係するパラメータがないので, 以後所要時間の測定を行う必要は無い.

仮に補正係数の測定時に単位時間の量を取り扱わなかった場合, 両測定における所要時間を一致させる必要があり, 補正係数測定で単位時間を取扱えば発熱量は所要時間を測定する必要がないのに対して, この場合は 2 度の測定で 2 度とも所要時間を測定する必要がでてくるうえに測定時間を一致させなくてはならず, 前者の方に比べ非常に手間がかかる.

5. 6 都市ガスの総発熱量値と公称値との比較

今回の実験で得られた都市ガスの発熱量と公称値を比較すると,

測定値発熱量 ; 10980 [kcal/m³]

公称値発熱量 ; 11000 [kcal/m³]

であり, 公称値と実験値のズレは,

$$|10980 - 11000| = 20$$

であった.

Junkers 式熱量計による測定精度は 0.5% 以下である²⁾ が, 測定値の 0.5% 以内に公称値があるので測定値には全く問題ない. 誤差が存在したとしても, 較正ガスの総発熱量の文献値の誤差, 読み取り誤差や流水の不安定さ, 物性値などであろう.

5. 7 「化学エネルギー」と「発熱量」との関係

燃料の持つ「化学エネルギー」とは燃料のもつエンタルピの大きさのことであり, これは反応熱など熱エネルギーの形としてエネルギー保存される.

一方, 「発熱量」とは燃料の単位体積あたりの燃料が完全燃焼し, 元の温度までに冷却される際に発生する熱量のことである. したがって, 燃焼前の温度が常温の場合, 燃焼過程で反応または蒸発によって発生した水蒸気の蒸発潜熱も放出される.

したがって, 「化学エネルギー」と「発熱量」の関係は, 化学エネルギーは化学反応によってのみに発生する熱量(反応熱・反応エンタルピ)を考え, 発熱量は化学エネルギー(反応エンタルピ)に, 元の温度までに冷却されるまでのエンタルピ変化を加えたものである.

5. 8 発熱量算出の際, ガスの温度および圧力による補正によって, **Kirchhoff** の法則にかかる分も補正されるか

Kirchhoff の法則とは, 発熱量が測定されるとき発熱量はその場の温度によって変化するというものである³⁾.

式化すれば, 燃焼前後の成分物質の重量を G', G'' (ただし, $\sum G'_i = \sum G''_i$), 定圧比熱を c'_p, c''_p とすると, 温度 t における発熱量 H_p は次式で表すことができる.

$$H_{pt} = H_{p0} + t \times \left(\sum G'_i c'_{pi} - \sum G''_i c''_{pi} \right) \quad \text{——(8)}$$

発熱量に及ぼす圧力の影響は、燃焼前後の物質を理想気体と考えればその内部エネルギーおよびエンタルピーは温度だけの関数であるので、特別に高圧でない限り、一般に無視することができる。したがって、圧力の補正は、気体を理想気体と近似するための補正であったが、Kirchhoff の法則にかかる部分もこの補正により無視することができる。

一方、試料ガス温度 t_g は補正を全く行なわずに数値を使用しているので、Kirchhoff の法則を考慮しなければならない。試料ガス温度（25°C前後）と標準状態の温度（0°C）では差を考えた場合、約 25°C の差が存在する。

式(8)を用いて、また試料ガスをメタンガスとして Kirchhoff の法則による影響を近似計算してみる。メタンガスや空気、二酸化炭素、水、窒素の比熱（15°C）および分子量は、

メタン； $c_p = 0.528 \text{ [kcal/(kg°C)]}$, 16.04

空気； $c_p = 0.240 \text{ [kcal/(kg°C)]}$, 28.97

二酸化炭素； $c_p = 0.200 \text{ [kcal/(kg°C)]}$, 44.01

水； $c_p = 0.440 \text{ [kcal/(kg°C)]}$, 18.02

窒素； $c_p = 0.248 \text{ [kcal/(kg°C)]}$, 28.02

であり、化学反応式は、



であるので式(8)より

$$H_{pt} = H_{p0} + t \times \left(1 \times 0.528 + 9.63 \times \frac{28.97}{16.04} \times 0.240 - \frac{44.01}{16.04} \times 0.200 - 2 \times \frac{18.02}{16.04} \times 0.440 - 7.63 \times \frac{28.02}{16.04} \times 0.248 \right) \\ = 13220 - 0.141t \text{ [kcal/kg]}$$

仮に温度差が 25°C であったとき、高位発熱量の変化量は 0.03% であり無視できる変化量といえる。

近似試算ではメタンガスを用いて計算を行なったが、試料ガスの都市ガス 13A は体積組成率の 88.5 % がメタンガスであるので Kirchhoff の法則による影響はこちらも小さいといえる。

5. 9 排出される燃焼ガスの湿度は 100% に近いものと考えられるが熱量計に入る燃焼用空気の湿度は常に 100% に近いとは限らない。このことがどの程度、発熱量の算出に影響を与えるか

この実験で主として用いているエネルギー保存則は熱量計の入・出口を流入する熱量を算出することにより発熱量を求めていく。

一定の燃料ガスから生成される水分子の量は常に同じであるので、熱量計の入・出口での排気ガス中の水・水蒸気の濃度は一定である。湿度が異なるのは、飽和蒸気圧が温度の関数であるため高温になるほど湿度は低くなる。冷却水により燃焼ガスが冷却されていくにつれて、どこかで蒸気圧が飽和蒸気圧を上回り、水蒸気が液化するため系の中で変化し凝縮熱など熱の授受が生じるが、系の中の熱的変化はブラックボックス化して考える必要は無い。

また、状態変化により内部エネルギーが変化するが、今回は高位発熱量を取扱うので、水の状態変化による熱量の変化は考える必要は無い。

5. 10 熱量計のモデル化, 熱量計と外気との熱の移動

熱量計をモデル化すると図3のようになる。

基準温度を室温 t_r とすると,

(1) 入熱

- ◆ 燃料の持ち込む熱量 Q … 燃料の発熱量 C と基準温度 t_r との顕熱との和で表すことができる,

$$Q = C + c_{pf} (t_f - t_r)$$

で表すことができ, t_g は燃料の送入温度, c_{pg} は燃料の定圧比熱である。

ただし, 今回の実験では $t_r \approx t_g$ であるので, $Q \approx C = 11000$ [kcal/m³] である。

- ◆ 空気の持ち込む熱量 Q_{air} … 送入空気量 A および送入温度 t_{air} , その比熱を c_{pair} とすると, $Q_{air} = A c_{pair} (t_{air} - t_r)$.

ただし, 今回の実験では $t_r \approx t_{air}$ であるので, $Q_{air} \approx 0$ である。

- ◆ 流入流水の持ち込む熱量 Q_{w1} … 送入水量 W_1 および送入温度 t_{w1} , その比熱を c_{pw} とすると, $Q_{w1} = W c_{pw} (t_{w1} - t_r)$.

ただし, 今回の実験では $t_r \approx t_{w1}$ であるので, $Q_{w1} \approx 0$ である。

(2) 出熱

- ◆ 流出流水の持ち出す熱量 Q_{w2} … 流出水量 W および流出温度 t_{w2} , その比熱を c_{pw} とすると, $Q_{w2} = W c_{pw} (t_{w2} - t_r) = 10100$ [kcal/m³]

- ◆ 燃焼ガスの持ち出す熱量 Q_e … 排気温度 t_e , その比熱を c_{pe} とすると,

$$Q_e = c_{pe} (t_e - t_r).$$

ただし, 今回の実験では $t_r \approx t_e$ であるので, $Q_e \approx 0$ である。

- ◆ その他・放出熱 q … 系への入・出口でのエネルギー保存則より,

$$C = Q_w + q \Leftrightarrow q = C - Q_w = 900 \text{ [kcal/m}^3\text{]}$$

以上より, この今回使用した **Junkers** 式熱量計の流水への熱の授受を除く断熱効率は,

$$\eta = \frac{Q - q}{Q} = 91.8 \text{ [%]}$$

であるといえる。

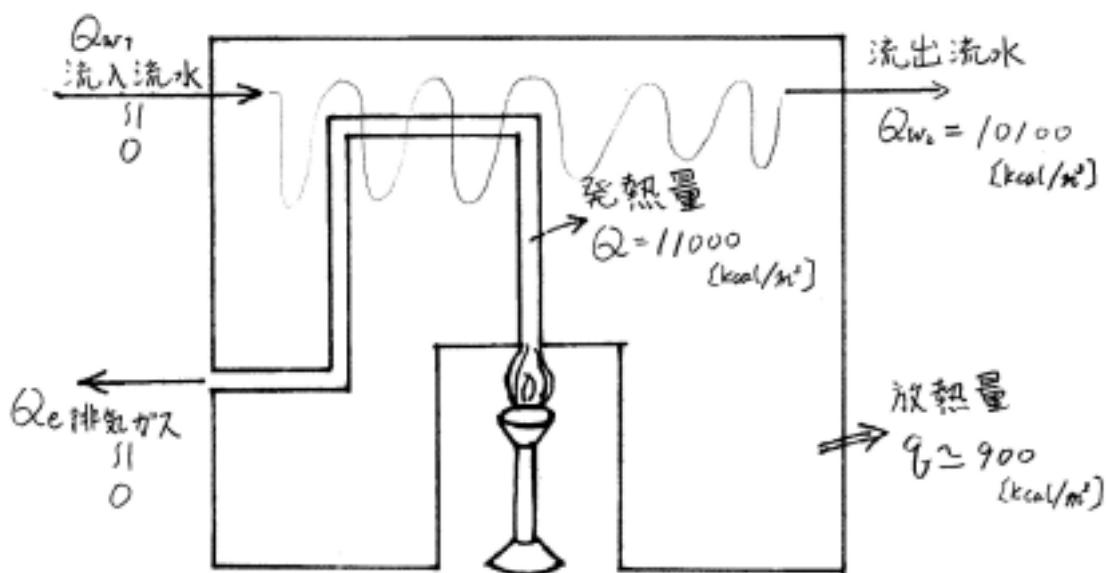


図3 熱量計モデル

6. 結言

今回の実験では燃料として最も単純な形態である気体の燃料を取り扱い、定圧燃焼熱の直接測定法である **Junkers** 式熱量計を用いる方法で実験を行なった。

Junkers 式熱量計による発熱量測定は誤差が 0.5%以下と非常に高いものであり、今回の我々が行なった実験でも、都市ガス **13A**の公称値と測定値は下記のようにズレがわずか **20[kcal/m³]**であり、簡単な実験装置・実験方法であるにもかかわらず高い精度を示すことが確認できた。

測定値発熱量 ; **10980 [kcal/m³]**

公称値発熱量 ; **11000 [kcal/m³]**

《参考文献》

- 1) 吉田邦夫 監修・仲町一郎／庄司不二雄 共著、ガス燃焼の理論と実際、
(財)省エネルギーセンター (1992)
- 2) 舟阪渡 編、燃料分析試験法、南江堂 (1968)
- 3) 谷下市松、工業熱力学、裳華房 (1964)