火災区画内発熱量に係わる燃料の違い

火災区画内の発熱量の予測 その2

EFFECTS OF COMBUSTIBLES ON HEAT RELEASE IN FIRE COMPARTMENT

Estimation of heat release in fire compartment Part 2

成瀬友宏*, 菅原進一**

Tomohiro NARUSE and Shinichi SUGAHARA

Following the part 1, this paper discusses about heat release, combustion efficiency, mole weight and density of burned gas of methanol, methane, propane and Douglas Fir in fire compartment and about the difference among them.

Consequently on the assumption of previous and this paper, heat release per gram of oxygen in air consumed and combustion efficiency of methanol and Douglas Fir decrease, as equivalence ratio ϕ (the fuel-air mass ratio normalized by the stoichiometric fuel-air mass ratio) increases, because of the consumption of heat in their latent heat of non-reacted fuel. The combustion efficiency of methane shows relatively good relation to the previous work.

Keywords : Methanol, Methane, Propane, Heat Release, Oxygen Consumption Method, Combustion Efficiency

メタノール、メタン、プロパン、発熱量、酸素消費法、燃焼率

1. はじめに

模型実験により火災の物理的現象を把握する際、しばしば実火災時の可燃物である木材等とは異なる燃料（可燃物）を用いて、理論上の発熱量を一致させて行われてきた。これは、実験を行う上で燃料の取扱いが容易であるとか、燃焼特性が比較的解明されているという理由からであり、燃料の潜熱や分子量等の違いによる燃焼ガスや発熱への影響はほとんど検討されていないのが現状である。

前報¹⁾では、当量比 ϕ （正規化燃料/空気比）をパラメーターとして火災区画内発熱量の予測モデルを構築し、木材（Douglas Fir）に関する計算結果を示した。そこで本報では、前報のモデルをメタノール、メタンとプロパンに適用して火災区画内における発熱量等を予測し、前報の結果と併せて燃料の潜熱や分子量等の違いが及ぼす区画内発熱量や燃焼ガス密度への影響等の検討結果を報告する。

2. 既往の研究

液体や固体燃料の発熱量の評価方法には、元素分析による可燃性分（C、H、S）の組成を求めてそれぞれの発熱量を求める方法²⁾やボンブ（密閉容器）熱量計³⁾や示差走査熱量計などを用いる方法、酸素消費法⁴⁾が上げられる。なお、たいいていの有機化合物の発熱量に関してはすでに測定されている。

酸素消費法は、「火災時に燃料として考えられる広範囲の有機系材料の発熱量を考えた場合、単位酸素消費量あたりの発熱量は13.02(kJ/g O₂)程度になる」という考え方に基づいている。Hugget⁵⁾は、燃焼ガス中のCOとCO₂の比(CO/CO₂)は通常小さく、10%を越すことはまれなので、セルロース系材料(C₆H₁₀O₅)_n中のCの1割がCOになるとしても、発熱量は13.59(kJ/g O₂)から13.37(kJ/g O₂)に低下する程度であり、そのCの半分が炭化層（炭素）になったとしても発熱量は13.91(kJ/g O₂)に変化する程度であると述べている。

3. 火災区画内の発熱量予測モデル

発熱量は前報に示す当量比 ϕ をパラメーターとしたエンタルピーモデルを用いて計算する。記号は前報と同様として、単位重量あたりの燃料のC、H、O、Nの化学元素構成の測定結果を x_c' 、 x_H' 、 x_o' 、 x_N' 、炭化層生成率 x_z' 、含水率 x_w' 、潜熱 L_w 、完全燃焼時の発熱量 Q_c とする。各燃料のそれぞれの値は表1に示すとおりであり、メタンとプロパンは $x_o'=x_N'=x_z'=x_w'=L_w=0$ 、メタノールは $x_N'=x_z'=x_w'=0$ となる。

4. 計算結果と考察

各燃料の発熱量、燃焼率、燃焼ガスの平均分子量と密度の計算結果と考察を以下に示す。なお、Douglas Firは前報の値を参照した。

本論文の一部は文献¹⁾に報告した。

* 建設省建築研究所基準認証研究センター
主任研究員・博士(工学)

** 東京大学大学院工学系研究科建築学専攻 教授・工博

Senior Research Engineer, Codes and Evaluation Research Center, Building Research Institute, Ministry of Construction, Dr. Eng.
Prof., Dept. of Architecture, Graduate School of Engineering, the Univ. of Tokyo, Dr. Eng.

 図1 メタノール 1kg 燃焼時のエンタルピーと ϕ の関係

 図4 メタノール燃焼時の空気 1kg あたりのエンタルピーと ϕ の関係

 図2 メタノール 1kg 燃焼時の発熱量と ϕ の関係

 図5 メタン 1kg 燃焼時の発熱量と ϕ の関係

 図3 メタノール燃焼時の空気 1kg あたりの発熱量と ϕ の関係

 図6 メタン燃焼時の空気 1kg あたりの発熱量と ϕ の関係

表 1 各燃料の基礎データ (燃料 1kg あたり)

	x_c (kg)	x_H (kg)	x_o (kg)	Q_c (kJ)	L_w (kJ)
Methanol	0.375	0.125	0.500	19,940	1,101
Methane	0.750	0.250	0	50,030	0
Propane	0.8182	0.1818	0	46,360	0

4.1 発熱量

エンタルピーと発熱量について計算した結果を図 1～9 に示す。発熱量の結果及び前報図 3 から、 $\phi > 1$ では燃料の気化(分解)潜熱の値により発熱性状に違いが表れている。そして、燃料 1kg あたりの発熱量を示す図 2、5、7 及び前報図 3 中の破線は、燃料の生成熱 ΔH_{fc} と完全燃焼時の燃焼生成物の生成熱の総和 ΔH_{fg} から求めた $\phi=1$ の理論発熱量 ($-\Delta H_{fg} + \Delta H_{fc}$) と $1/\phi$ の積を示し、また、空気 1kg あたりの発熱量を示す図 3、6、8、9 中の破線は $\phi=1$ の理論発熱量を示す。次に、図 2、3、5～9 及び前報図 3 からは、メタノールと Douglas Fir は $\phi > 1$ で燃料 1kg あたり $(1-1/\phi)$ kg、空気 1kg あたり $((\phi-1)\phi_s)$ kg の未燃燃料の潜熱分だけそれぞれ理論発熱量が低く、気体燃料のように一定でないことが分かる。

図 7 プロパン 1kg 燃焼時の発熱量と ϕ の関係 図 8 プロパン燃焼時の空気 1kg あたりの発熱量と ϕ の関係

4.2 単位酸素消費量あたりの発熱量について

単位酸素消費量あたりの発熱量 q_{O_2} の計算結果を図 10 に示す。酸素消費法は、燃料 $C_aH_bO_cN_d$ が完全燃焼して CO_2 、 H_2O 、 N_2 を生成する場合、(1)式と(2)式に示す反応熱の和から、燃料のエンタルピーを差し引いた値が発熱量を示すという考え方である。

$$a(C+O_2) \rightarrow a\{CO_2+32(g\ O_2)\} \times (-12.30) \text{ (kJ/g } O_2\}) \quad (1)$$

$$(b/4)(2H_2+O_2) \rightarrow (b/4)\{2H_2O(g)+32(g\ O_2)\} \times (-15.12) \text{ (kJ/g } O_2\}) \quad (2)$$

火災時に燃料となる有機系材料の C と H の mole 数の割合 a/b を考えた場合、多くのもので $a/b \approx 0.5 \sim 1$ 程度となるので、(1)式と(2)式から、単位酸素消費量あたりの生成系の生成熱の総和 ΔH_{O_2} は(3)式によって(4)式のように表される。

$$\Delta H_{O_2} = \frac{-12.3a + (-15.12) \times \frac{b}{4}}{a + \frac{b}{4}} \text{ (kJ/g } O_2\}) \quad (3)$$

$$\Delta H_{O_2} = -12.864 \sim -13.240 \text{ (kJ/g } O_2\}) \quad (4)$$

$$(a/2)(2CO+O_2) \rightarrow a\{CO_2+32(g\ O_2)\} \times (-17.87) \text{ (kJ/g } O_2\}) \quad (5)$$

また、メタン ($a=b/4$) の場合でも $\Delta H_{O_2} = -13.71$ (kJ/g O_2)となる。

ここで、図 1 及び前報図 1 中には前報(12)式による内部に含まれる酸素の燃焼生成物中に占める生成熱 Δh_m の値を示す。燃焼反応を総括的に見れば、Douglas Fir とメタノールの場合、 $\phi < 0.4$ では Douglas Fir の Δh_m は生成熱にほぼ等しく、メタノールの Δh_m は液相と気相の生成熱のほぼ平均に等しいことを意味している。つまり、Douglas Fir は反応する酸素の割合だけからいえば、酸素消費法の考え方と同様に空気中の酸素の反応熱がそのまま発熱量として現れ、メタノールの気化に必要なエンタルピーの半分は外部の酸素を消費するものの、その値を小さいと考えれば、 q_{O_2} も a と b の比により(3)式に示す値をとることが分かる。これに対して、図 10 中の $\phi=0.6$ 程度からは不完全燃焼及び燃料の潜熱に燃焼反応のエンタルピーが使われて q_{O_2} は低下する。

図 9 Douglas Fir 燃焼時の空気 1kg あたりの発熱量と ϕ の関係

図 10 空気中の単位酸素消費量あたりの発熱量と ϕ の関係

図 11 既往の気体燃料の燃焼率の測定結果と計算結果の関係

図 12 各燃料の CE と ϕ の関係

しかし、木材のタールが分解すると C の 50 ~ 70% が CO になると報告されており⁹⁾、この場合は(5)式のように空気中の酸素の消費反応が示されて、必ずしも酸素消費法による発熱量とは一致しない。そのため燃焼反応は総括的に考える必要があり、外部受熱がある場合も、酸素消費法により発熱量を精度良く予測するには放射失熱を差し引いた正味のエンタルピー分を考慮する必要がある。

4.3 燃焼率

Zukoski ら⁷⁾は、非定常状態の燃焼ガスの組成を検討するために、天然ガスをフード下で燃焼させた時の煙層内のガス成分 (O_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 、 CO_2 、 N_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2) の測定結果から発熱量 Q_f を算出し、 $\phi \rightarrow 0$ の完全燃焼時の発熱量 (Q_c) で割って(6)式のように燃焼率 CE3 を求めた。

$$CE3 = \frac{Q_f}{(Q_c)_{\phi \rightarrow 0}} \quad (6)$$

この天然ガスの組成は、 CH_4 92.4(mole%)、 C_2H_6 4.2(mole%)、 C_2H_2 1.0(mole%)、 N_2 1.5(mole%)であり⁸⁾、多くの割合をメタンが占めることから、図 11 に本モデルのメタンの計算結果と共にこの CE3 を示す。天然ガスとメタンという違いや $\phi=1$ 付近でデータとのずれがみられるものの、おおよそ実験結果の傾向を示していることが分かる。また、非定常の状態では ϕ が煙層に流入する前の火災ブルーム内と煙層内では違いがあるため、彼らはフード内に強制的に空気を流入させて煙層内の ϕ を変えた。図中の ϕ_{plume} は、ブルーム内の ϕ を示し、 $Z_{interface}$ は火源から煙層下端までの高さを示す。Toner Data は、文献⁷⁾の結果で、結果のばらつきは煙層内の温度の違いによるものと報告している。

前報に基づいて計算した Douglas Fir、メタノール、メタン、プロパンの CE を図 12 に示す。この結果から、CE は $\phi=0.6$ 程度から低下し始め、 $\phi=1$ まで急激に低下する。 $\phi>1$ では、メタン及びプロパンの CE はわずかに増加し、メタノールの CE はほぼ一定で、Douglas Fir の CE はわずかに減少している。

また Beyer⁹⁾は、プロパンを燃焼した際の O_2 、 CO 、 H_2 、 CO_2 の生成量から発熱量を算定し、 $\phi>1$ では酸素消費法の結果の 85%であったと報告している。本研究はこの Beyer の結果をもとにしており、図 12 から $\phi>1$ では $CE \approx 0.85$ であり矛盾はない。メタノールの場合、 $\phi=1$ において $CE=0.82$ となっている。

4.4 燃焼ガスの平均分子量及び密度

火災現象を解析する際に、しばしば燃焼ガスは燃焼による組成の変化等は考慮されず、空気と同じ性質を持つものとして解析されている。本モデルからは、燃焼ガスの成分と組成が算出されるので、燃焼ガスの平均分子量 M_g (g/mole)及び密度 ρ_g (kg/m³)を検討する。

燃焼ガスの組成は、体積に関与しない煤と炭化層の生成量を除き、任意の ϕ における単位時間当たりに生成される化学種及び関与する各化学種 i の mole 数 n_i の総和 $\sum n_i$ (mole/s) を算出する。空気量 m_a (kg/s)、燃料供給量 m_f (kg/s) とすると反応系の質量 m_a+m_f は反応前後で不変なので、燃焼ガスの分子量を(7)式により算出する。なお、Douglas Fir の未燃燃料はリボグルコサン $M=162$ (g) と仮定した。

図 13 各燃料の燃焼ガスの平均分子量と密度の計算結果と ϕ の関係

$$M_g = \frac{\dot{m}_o + \dot{m}_f}{\sum_{i=1} \dot{n}_i} \times 1,000 \quad (7)$$

この計算の結果を図 13 に示す。いずれも $\phi < 1$ では ϕ の値が増加するにつれて燃焼ガスの M_g が減少している。これは、空気の M_g ($=28.84(\text{g/mole})$) と比較すると、燃焼ガス中の O_2 と CO_2 、メタン以外の燃料ガスの分子量は大きいもののその生成割合が少ないため、分子量の小さな化学種が多くを占める結果、燃焼ガスの M_g が小さくなるからである。これに対して $\phi > 1$ では、 ϕ が増加するに従って未反応の燃料の割合が多くなるので、燃料の分子量が空気の M_g より大きいものは燃焼ガスの M_g が増加し、小さなものは減少している。また、Douglas Fir の含水については、含水が多いほど空気の M_g に比べて分子量の小さな水が増加するため、燃焼ガスの M_g は空気のそれより小さな値を示す。なお、 $\phi = 1$ における Douglas Fir ($x_w = 0.13$)、Douglas Fir ($x_w = 0$)、メタン、プロパン、メタノールの燃焼ガスの M_g を空気のそれと比較すると、それぞれ 3.6、2.1、7.0、4.3、6.7% 小さい。

次に、燃焼ガス中での凝集がなく、燃焼ガスに理想気体の状態方程式が適用でき、温度 θ ($\theta = 273(\text{K})$)、体積 V ($V = 0.0224 (\text{m}^3/\text{mole})$) として、燃焼ガスの ρ_g を (8) 式により算出する。

$$\rho_g = \frac{M_g}{V_\theta} \times \frac{\theta_g}{\theta_o} \quad (8)$$

この計算の結果も図 13 に示す。図 13 及び (7) 式からも燃焼ガスの M_g と同様な傾向を示す。空気の ρ_g を $1.2875(\text{kg/m}^3)$ として、 $\phi = 1$ における燃焼ガスの ρ_g を空気の ρ_g と比較すると、それぞれの燃料の燃焼ガスの ρ_g も M_g と同じ割合だけ小さくなっている。

5. まとめ

本報では、前報のモデルを用いてメタノール、メタン、プロパンの発熱量、空気中の単位酸素消費量あたりの発熱量、燃焼ガスの平均分子量及び密度に及ぼす燃料の違いについて考察した。

その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 燃焼率に関しては既往に実験結果とは矛盾がなく、モデルの妥当性が示された。
- 2) 空気中の単位酸素消費量あたりの発熱量は潜熱の違いによってメタノールと Douglas Fir では当量比の増加と共に減少するが、気体燃料はほぼ一定である。
- 3) 燃焼ガスの平均分子量及び密度も燃料の分子量によってそれぞれ違いがある。

これらの結果から、火災実験を実際とは異なる燃料によって行う際には、これらの違いを十分考慮する必要がある。

6. 謝辞

本研究の一部は著者（成瀬）がケンタッキー大学滞在中に行ったものであり、便宜をはかっていただいた Saito 教授には心から感謝致します。また、京都大学田中晔義教授、建設省建築研究所仲谷一郎博士には貴重なご意見を戴きました。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Naruse, T., and Shinichi, S.: Estimation of Heat Release in Fire Compartment, Proceedings of The Third Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology, pp.307-318, 1998.6
- 2) 成瀬友宏, 菅原進一: 木材の発熱量の予測-火災区画内の発熱量の予測その 1-, 日本建築学会構造系論文報告集 No.513, pp.189-194, 1998.11
- 3) 神谷佳男: 新版燃料と燃焼の化学, 大日本図書, 1984
- 4) JIS M 8814 (1985) など
- 5) 前報文献 27)
- 6) Boroson, M.L., et al., Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars, AIChE J.35, pp.120-128, 1989
- 7) 前報文献 19)
- 8) Zukoski, E.E., Kubota, T., Cetegen, B., Entrainment in Fire Plumes, Fire Safety Journal, 3, pp.107-121, 1980/81
- 9) 前報文献 16)

(1998年7月10日原稿受理, 1999年1月28日採用決定)