REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN
Serial No. 38 September 1974

消防研究所報告

通巻 38 号 1974年 9 月

目　次

研　究

ハロゲン化物消火剤使用時に発生する分解ガス
……山鹿修蔵・細貝利美子・守川時生‥(1)
Entrained Air in Water Sprays（水噴霧内の伴走風）……中久喜　厚‥(9)
燃焼生成物の粒径分布と煙感知器の動作に与えるその影響……竹元昭夫・渡辺彰夫‥(17)
酢酸水溶液の燃焼性……中川　登・石田保晴‥(37)

消　防　研　究　所
東　京　都　三　鷹　市

REPORT OF FIRE RESEARCH INSTITUTE OF JAPAN

Serial No. 38 September 1974

– Contents –

MEMOIR

Halogenated Poisonous Gases Produced from the Thermal Decomposition of Halons Applied to Fire
..... Shuzo Yamashika, Rimiko Hosogai and Tokio Morikawa··(1)

Entrained Air in Water Sprays ·····Atsushi Nakakuki··(9)

The Particle Size Distributions of Combustion Products and Their Effects on the Response of Smoke Detectors
·····Akio Takemoto and Akio Watanabe··(17)

Flammability Characteristics of Aqueous Solutions of Acetic Acid
····· Susumu Nakagawa and Yasuharu Ishida··(37)

Published by
Fire Research Institute of Japan.
14-1, Nakahara 3-chome, Mitaka, Tokyo, Japan.

ハロゲン化物消火剤使用時に発生する分解ガス

山鹿修藏，細貝利美子，守川時生

（昭和49年5月16日受理）

1.　まえがき

ハロゲン化物消火剤はその分子中に持っているハロゲンが炎に対して著るしい抑制作用を持つために有用である。特に最近になって実用化されたものの中例えばハロン1301はその生ガスの優れた低毒性のため急速に普及する気運にある。しかし一方では，それらハロゲン化物消火剤が，四塩化炭素がホスゲンを発生する欠点を持っていたのと同じく，抑制作用の主なにない手である遊離ハロゲンまたはその化合物である有害なガスを発生する危険も十分考えられるわけである。

ここでは，このような観点から，ハロゲン化物を消火剤として用いた場合に発生する分解ガスの中から主要なものを取り上げて，その発生量を定量し，さらにその燃料規模から通常一般に使用された場合の発生量を推定する事を試みた。

2.　実験方法

2．1　用いた消火剤の種類

この実験では，古くから用いられているものから最近実用化されたものまでを含め次の6種を用いた。すなわち四塩化炭素（以後ハロン番号で呼ぶ。ハロン104），ジクロロジフルオロメタン（ハロン122），クロロブロモメタン(ハロン1011)，ジブロモテトラフルオロエタン（ハロン2402),ブロモクロロジフルオロメタン(ハロン1211),ブロモトリフルオロメタン(ハロン1301)である。ハロン番号は次の順序にC, F, Cl, Br, Iの原子数を表わすので化学式を書かなくても分子式がわかるので都合がよい。

これらのうちハロン 122，1211，1301は常温常圧で気体なので，市販のボンベ入りのものに減圧弁を付してそのまま用いた。残りの3種は液体でいずれも自治省令の消火薬剤の技術上の規格を満足する品質のものを用い，定温の試料液中に空気を泡立たせて通して飽和し，その時の空気の流量と飽和蒸気圧から供給消火剤量を計算した。

2．2　分解ガスの作成

消火作業によって消火剤が炎に触れて熱分解したり，炎中の成分と反応してできた物質の分析は，流動している状態における濃度または量そのものを捕えねばならないため非常にむつかしい。ここでは生じた物質が他へ逃げないように内容積44 ℓ の塩化ビニル製角型デシケータ中の空気に消火剤を混合し，その中で直径2 cmの容器にいれたヘキサンを燃やし，その炎に吸引されて分解するようにした。これは単に高温に熱した管中を流して分解するのと異なり，炎中のラジカルと化学反応させることによる分解ガスの生成に重点を置いたためである。燃焼容器は必要に応じ1～4個を用いた。

消火剤の供給には2通りの方法を用いた。1つはあらかじめ定められた濃度に混合してから点火して消火するまで放置する方法（定量法）で，分解により一部消火剤濃度が減少したが，消火時間（分解時間）が長い点で定量分析が有利となった。他の1つは点火後一定流量で消火剤を導入する方法（定率法）で，初期の消火剤濃度がうすい等の理由で分解ガス量が少なかった。

2．3　分析試料の作成

2.2 のようにしてデシケータ中に生成した分解ガスを含む空気を一定量の吸収液を満たした吸収用ポリエ

チレン瓶を通して吸入し，分解ガスを吸収させた。吸引時間は約2時間で吸入ポンプの能力から99.5%以上を回収したものと考えられる。吸収液はハロゲンイオン用には蒸溜水を，ホスゲン用にはアニリンとジフエニル尿素を飽和させた水を用いた。

2．4　定量分析

定量分析は測定対象に応じ，滴定法，イオン電極法，重量法を用いて行った。

2.4.1 弗素イオンの滴定　吸収液の一部を取り，JIS－K－0105 排ガス中のふっ素化合物分析方法を準用して，ネオトリンを指示薬として硝酸トリウムで滴定した。

2.4.2 塩素イオン，臭素イオンの滴定　吸収液の一部を取り，JIS－K－0102 工場排水試験方法を準用して，ジフエニルカルバゾンを指示薬として硝酸第二水銀で滴定した。この方法では塩素イオンと臭素イオンの両者の合計が定量された。

2.4.3 イオン電極による定量　吸収液にイオン電極を挿入してその濃度を直接知った。塩素イオン電極は臭素イオンの影響を受けるのでこの方法で測定したのは弗素イオンと臭素イオンのみである。

2.4.4 ホスゲンの定量　ホスゲンの定量は，ホスゲンがアニリンと反応してジフエニル尿素になる事を利用して行った[1]。すなわち吸収液としてアニリンとジフエニル尿素を飽和させた水を用い，ホスゲンの吸収によりアニリンと反応して生じたジフエニル尿素をグラスフイルターで沪過して乾燥させ重量を測定した。

2．5　燃焼量の測定

デシケータ中で燃焼したときと同じ程度の炎の大きさにおける燃焼容器中のヘキサンの減量速度を天秤に付属させたストレンゲージにより測定した。そしてこの値より炎中に吸引された空気量を推定し，分解条件にさらされた消火剤の流量を推定した。

3．結果と考察

3．1　結果に及ぼす条件

実験結果に及ぼす各種の実験条件の影響を検討するために，まずハロン1301を用いて条件を変えた実験を行った。**Fig. 1** は消火剤の放射速度と消火時間の関係を示したもので，燃焼容器の数がパラメーターになっている。燃焼容器の大きさおよび数は別に消火剤なしの状態で検討され，高温領域にさらされる消火剤含有空気の流量を何段階かに変化させるために，炎の数すなわち燃焼容器の数を1ないし4個に変えられるように選んだのである。消火は消火剤濃度がある値になった時に起るので，放射速度がおそいと消火時間が延びる。また消火剤の放射速度がおそい時には消炎濃度から計算された曲線をはるかに下まわる（消火時間が予想より短かい）のは，自己の消費による酸素濃度低下の影響で，燃焼容器の数が多い場合に著るしいのは当然である。

一定速度で消火剤を消火するまで導入して消火し，その時に分解して生じたデシケーター内の弗化水素と臭化水素を分析した結果を **Fig. 2** および **Fig. 3** に示す。この図では，燃焼容器の数や放射速度の影響がはっきり分らない。これは放射速度が速かったり容器の数が多ければ早く消火（**Fig. 1** 参照）すなわち分解している時間が短かいし，放射速度がおそければ消火時間が長くはなるが，その時分解を受けるために流れこむ空気中の消火剤濃度はうすい。したがって放射速度，消火剤濃度と消火時間がからみ合って被分解量が定まる

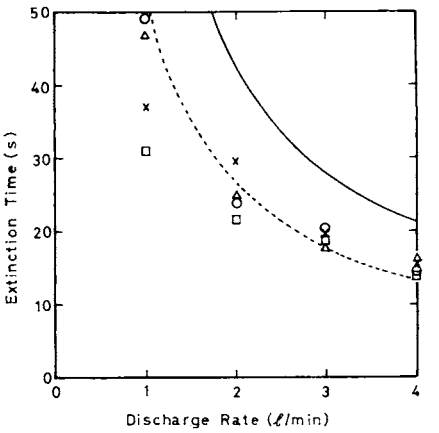


Fig. 1. Relationship between discharge rate and extinction time in constant discharge rate of Halon 1301 into the 44ℓ PVC vessel. The marks ○, ×, △, and □ show the number of cups used, 1,2,3, and 4 respectively. The solid and dotted lines correspond to the concentration 3.2% and 2.0% respectively.

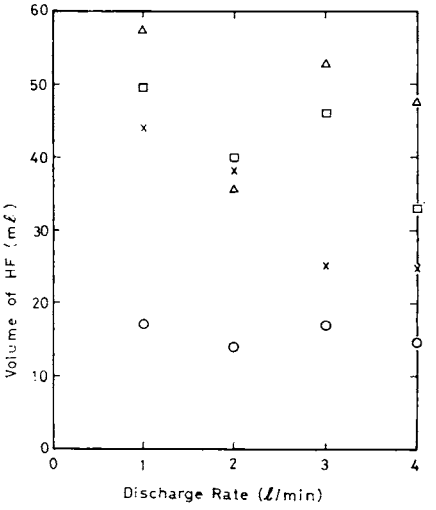


Fig. 2. Relationship between discharge rate and volume of HF produced. The terms are the same as **Fig. 1.**

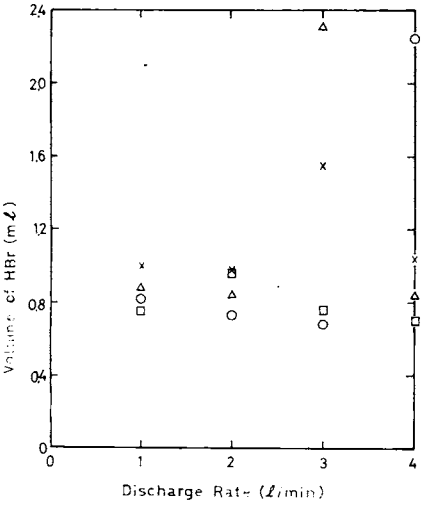


Fig. 3. Relationship between discharge rate and volume of HBr produced. The terms are the same as **Fig. 1.**

ために明らかな差がでないのである。

一方あらかじめ消火に至らない程度の一定量の消火剤を導入しておいて点火し，自然に消炎するまで放置したものについて，同様に分解して生じたデシケータ内のガスを分析した結果は**Fig. 4** および**Fig. 5**のようになった。この場合には消火時間が**Fig. 6**のようなも

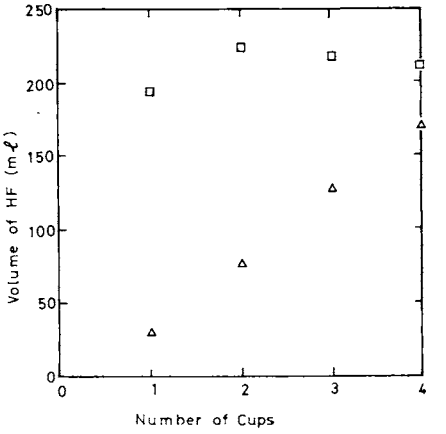


Fig. 4. Relationship between discharge rate and volume of HF produced by constant volume supply of Halon 1301 in advance. The marks △ and □ show the volume of 0.3ℓ and 0.6ℓ respectively.

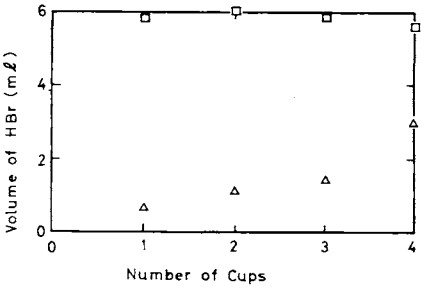


Fig. 5. Relationship between discharge rate and volume of HBr produced. The terms are the same as **Fig. 4.**

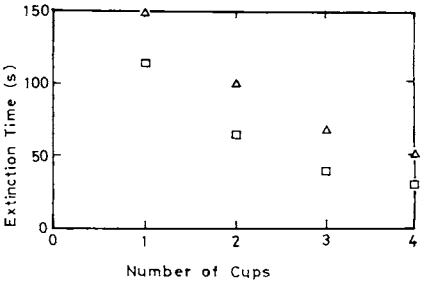


Fig. 6. Relationship between discharge rate and extinction time. The terms are the same as **Fig. 4.**

のである事を考えると，明らかに消火剤の初期濃度の他に，燃焼容器の数にも比例しているように見える。

3．2　数式による検討

3.2.1 分解速度　ハロンガスの分解は炎の中をハロンが通り抜ける間に行われる。この場合の反応は特にハロゲン化水素の生成においてHラジカルによるハロン原子の引き抜きと考えると

$$R-X + H \longrightarrow R + HX \qquad (1)$$

におけるR－Xすなわちハロンガスと Hの濃度の積に比例すると考えられる。しかもHの濃度は同種の燃料の炎で温度が一定であれば一定と考えられるので，

$$dC_x = k\left(C_h - \frac{C_x}{n}\right) d\tau \qquad (2)$$

が成り立つと考えることができる。ここでC_x〔－〕は分解ガスの濃度，kは反応速度定数〔T^{-1}〕，C_h〔－〕はハロンガスの濃度，nはハロン1分子が分解した時に生ずる分解ガスの分子数，τ〔T〕は接触時間である。炎の容積をV_f〔L^3〕，その中を流れるハロンを含んだ空気の流量をU_a〔L^3T^{-1}〕とすると，総接触時間τ_a〔T〕は

$$\tau_a = \frac{V_f}{U_a} \qquad (3)$$

で表わすことができる。(2)式を$\tau=0$からτ_aまで積分すると

$$C_{xa} = C_h \cdot n\left\{1 - \exp\left(-\frac{kV_f}{nU_a}\right)\right\} \qquad (4)$$

が得られる（C_{xa}は時間τ_aにおける濃度）が(kV_f/nU_a)の値は相当大きいので，結局(4)式は簡単に

$$C_{xa} = n \cdot C_h \qquad (5)$$

で表わすことができる。

3.2.2 分解量　(5)式におけるnがわかると，分解ガスの発生機（すなわち炎）からの分解ガス発生量は，入口における濃度C_hがわかれば，出口の濃度もわかるので，これに流量を乗じて発生の継続時間だけ積み上げればよい。すなわち

$$x = \int_0^{t_e} U_a C_{xa} dt \qquad (6)$$

で，xは発生量〔L^3〕，t_e〔T〕は発生の継続時間すなわち消火時間，t〔T〕は経過時間である。

この実験の場合のように一定容積V〔L^3〕中にあらかじめ一定濃度C_s〔－〕のハロンガスをいれておくと，C_hは

$$C_h = C_s - \frac{x}{nV} \qquad (7)$$

で表わすことができる。

また，全域放出方式による消火の場合のように一定速度q〔L^3T^{-1}〕でハロンガスを導入すれば，C_hは

$$C_h = \left\{1 - \exp\left(-\frac{q}{V}t\right)\right\} - \frac{x}{nV} \qquad (8)$$

で表わすことができる。

消火器を用いて消火する場合には放射したハロンガスが全部直接炎中にはいると考えられるので，C_hは

$$C_h = \frac{q}{U_a + q} \qquad (9)$$

で表わすことができる。

U_aを一定と見なし，(7)式(8)式のxはVに比べて十分小さいと見て省略し，また(8)式の指数は一次の項までとり，(9)式のqはU_aに比べて十分小さいので分母のqを省略して，それぞれの式を積分すると

$$x = nC_sU_at_e \qquad (10)$$

$$x = nC_eU_a\frac{t_e}{2} \qquad (11)$$

$$x = nW \qquad (12)$$

の3式が得られる。ここでC_e〔－〕は消火時のハロン濃度（$=qt_e/V$），W〔L^3〕は消火時までの消火剤使用量（$=qt_e$）である。

Figs. 1～3 のデータを$x \sim C_eU_at_e/2$（ただしU_aのかわりに燃焼皿の数になっている），**Figs. 4～6**のデータを$x \sim C_sU_at_e$の形でプロットしたものが**Fig. 7**と**Fig. 8**である。nの値はこの図の勾配として求めることができる。

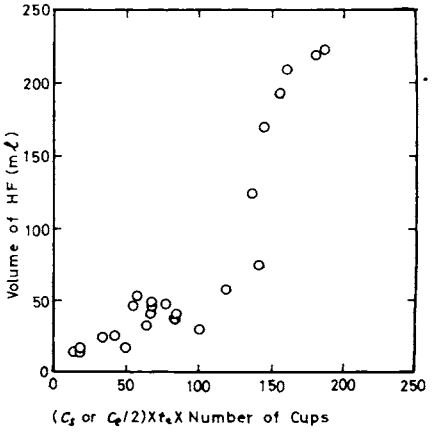


Fig. 7. Relation between (C_s or $C_e/2$) × t_e × number of cups, and volume of HF produced.

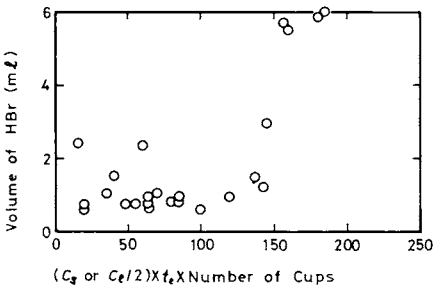


Fig. 8. Relation between (C_s or $C_e/2$) × t_e × number of cups and volume of HBr produced.

3．3 U_oの値

3.2 に述べたようにして，(10)式，(11)式，(12)式により実験値を整理し，また分解ガス発生量を推定するため

Table 1 Calculated value of n obtained from the experiments

Gas / Method / Halon used	HF	HF	HBr	HCl + HBr	$COCl_2$
	Electrode	Titration	Electrode	Titration	Weighing
1301	0.884	0.842	0.046	–	–
1211	0.849	0.867	0.073	0.225	–
2402	2.198	2.649	0.148	–	–
1011	–	–	0.076	0.486	0.016
122	1.327	1.293	–	1.112	–
104	–	–	–	2.942	0.057

Table 2 Halon 1301 decomposition produced by n-heptane fires[3]. 1695 cu. ft. enclosure volume 4% halon 1301 concentration (vol.).

Test No.	Fire Pan Size, Sq. Ft.	Preburn Time, Seconds	Halon 1301 Discharge Time, Seconds	Flame Ext. Time, Seconds	Decomposition Products, PPM by Volume in Air		Calculated Value of n	
					HF	HBr	HF	HBr
1	0.1	0	23.0	11.5	1.8	3.5	0.402	0.784
2	0.1	30	23.0	15.4	1.3	2.9	0.163	0.361
3	0.1	0	13.5	7.6	0.9	1.6	0.270	0.481
4	0.1	30	13.5	7.1	1.8	2.1	0.620	0.723
5	0.1	0	5.7	4.0	< 0.1	2.9	0.046	1.290
6	0.1	30	5.7	4.8	1.4	2.8	0.445	0.890
7	1.0	0	23.0	36.8	108.	12.	0.189	0.021
7A	1.0	0	23.0	20.0	81.	13.	0.300	0.048
8	1.0	30	23.0	24.5	230.	59.	0.607	0.155
8A	1.0	30	23.0	21.4	230.	44.	0.794	0.143
9	1.0	0	13.5	13.5	79.	20	0.377	0.096
9A	1.0	0	13.5	12.7	46.	18.	0.247	0.098
10	1.0	30	13.5	12.6	243.	41.	1.332	0.225
10A	1.0	30	13.5	11.5	211	19.	1.389	0.126
10B	1.0	30	13.5	11.8	183.	19.	1.111	0.116
11	1.0	0	5.7	5.8	12.8	4.4	0.143	0.049
11A	1.0	0	5.7	4.7	8.4	2.8	0.141	0.046
12	1.0	30	5.7	5.3	122.	18.	0.958	0.141
12A	1.0	30	5.7	6.7	151.	18.	0.872	0.104
13	10.0	0	25.0	21.6	1,664.	588.	0.346	0.123
13A	10.0	0	25.0	20.0	1,907.	397.	0.461	0.096
14	10.0	0	15.0	13.0	1,101.	191.	0.378	0.066
14A	10.0	0	15.0	16.3	1,208.	382.	0.287	0.091
15	10.0	0	6.0	10.0	666.	112.	0.258	0.043
15A	10.0	0	6.0	5.2	320.	38.	0.276	0.033

にはU_aの値を知る必要がある。U_aは燃焼するために炎の中へ流入する消火剤を含んだ空気の流量であるから，燃焼速度を知ればこれを完全燃焼させるための理論空気量として推算することができる。

この実験で用いた直径2cmの燃焼皿中のヘキサン炎における値は次のようにして求められた。すなわちヘキサン炎の大きさを消火剤の分解実験と同じ位の大きさになるようにして燃焼させ，その燃焼速度から計算した。その結果U_aの値として燃焼容器1個当り，55mℓ／sの値が得られた。他の計算の場合にも同じ様にして燃焼速度から推定した値を用いている。

3．4　*n* の 値

この実験で用いているデシケータ中に一定量の消火しない程度の濃度（実際には消炎濃度[2]の約1/3）の消火剤を導入し，その中で2個の燃焼容器中のヘキサンを燃焼させて，消炎するまでに生じた分解ガスをポンプで引出して定量した。そしてこの際の消火時間から(10)式によりnの値を求めた。その結果を**Table 1**に示す。また**Table 2**にはDu Pontで行われたデータ[3]から推算した同様の値を示す。後者の場合予燃が30sの場合に前者の値に近いが，予燃が0sの場合にはこれより小さい。これは予燃時間が短かいためU_aが用いた推算値にまだ達していないためと思われる。

4．結　論

ハロゲン化物は単なる熱分解の他に，火災の炎にあうとその中のH原子の作用を受けて，ハロゲン化水素を発生する。その発生量は(11)式すなわち

$$x=\frac{1}{2}nC_eU_at_e$$

または(12)式すなわち

$$x=nW$$

で推定できるので，使用室の容積で割れば濃度としての値も得られる。

Table 1のnの値を用いて，実火災の消火をハロンで行った場合の推定発生量は，**Table 3**および**Table 4**のように計算された。濃度は当然ながら火災の規模および室の大きさによって変わるものである。

Table 3　Calculated concentration of decompoosition products which will be formed in the process of extinguishing B−1 type fire (U_a=60ℓ/s) in an enclosure of 50 m³ by means of total flooding application of halons (discharge time=30 s, estimated extinction time=20 s)

Halon used	Design Concentration (%)	Decomposition product				Halon remained (ppm)
		HF (ppm)	HCl (ppm)	HBr (ppm)	$COCl_2$ (ppm)	
1301	5	350	–	20	–	49600
1211	5	350	60	30	–	49600
2402	3.8	750	–	50	–	37700
1011	6.4	–	200	40	10	63500

Table 4　Calculated concentration of decomposition products which will be formed in the process of extinguishing B−1 type fire(U_a=60ℓ/s) in an enclosure of 50 m³ by means of local application of halons using extinguishers.

Halon used	Weight of agent used till extinguishment (g)	Decomposition product			
		HF (ppm)	HCl (ppm)	HBr (ppm)	$COCl_2$ (ppm)
1301	340	950	–	50	–
1211	380	950	170	80	–
2402	440	2000	–	120	–
1011	380	–	580	110	20

5．あとがき

ハロゲン化合物は一時そのものの毒性が叫ばれて使用されなくなっていた。しかし新たに低毒性のものが開発されると，再びその強力な消火力が見直され使用されだした。けれどもハロゲン化物はそのものの毒性の他に火災時に使用すると分解ガスを発生することは避けられない。

ここでは火災の規模によって発生するガスの量を推定できる方法を示したので，これによって使用時に予想される被害を避ける対策をとられる事を望むものである。

引　用　文　献

1)　日本分析化学会編：「分析化学便覧」P740　丸善
2)　山鹿修藏：消防研究所報告第36号　P 7　(Mar, 1973)
3)　J. A. Floria：*Du Pont Tech. Rep.* KSS－70 54 (Jan. 4, 1971)

Halogenated Poisonous Gases Produced from the Thermal Decomposition of Halons Applied to Fire

(Abstract)

S. Yamashika, R. Hosokai, T. Morikawa

(Received May 16, 1974)

When a halogenated extinguishing agent is applied to fire, it is known that poisonous halogen-containing gases is generated from its contact with the flames. The concentration of those gases generated in burning room varies depends upon the ratio of fire scale to room one, the discharge rate of extinguishing agent, etc.

The present sutdy was done by the authors about the generation of hydrogen halides and carbonyl halides when each of halons, i.e. halon 104, halon 122, halon 1011, halon 2402, halon 1211, or halon 1301, is applied to some fires in the closed space in different discharge rate under various burning conditions.

It was found out from the experimental results that most of the halogens, especially florine, contained in the extinguishing agent changed to hydrogen halides as the agent decomposes by contacting with flames. Carbonyl halides were also generated from the decomposition of halons except fluorine-containing ones. The amount or concentration of the halogenated poisonous gases to be generated in the practical fire scale was estimated on the basis of the present experimental results.

水噴霧内の伴走風
(概　要)

中久喜　厚

(昭和49年6月6日受理)

水噴霧の噴出の際，これに伴走導入される風の二三の主要な性質と液体燃料火災を水噴霧で消火する場合の伴走風の影響についてある程度立ち入って研究した。噴霧の下流が収縮するのは，重力による落下のためよりもむしろ伴走風による噴霧粒のノズル軸方向への移動のためであることが確認された。伴走風の速度はノズル軸上で最大となり，ノズルからの距離とともに速度の減少する割合が空気噴流に比べ小さいのは導入される風の慣性のためであると考えられる。風は導入される空気流の乱れと方向性のためにたえず不規則に変動していることがわかった。液体燃料火災を水噴霧で消火させる場合における伴走風速，噴霧粒の大きさ，散水量などの消火への寄与をこれらの要因のべき乗の形で示したが，これにより伴走風が吹き消しという形で消火に大きく寄与することがわかった。伴走風速の拡散巾が大きいほど消火時間は短かくなる。一定の条件下でも消火時間が一般に大きく散らばるのは，伴走風速の変動がその一要因であろう。水溶性液体の火災の消火では，水溶液の濃度がある一定の濃度になって消火する場合が多いが，この場合消火時間はほとんど散水量だけに依存することになるので，消火時間の散らばりは少ない。しかし，消火の瞬間にはやはり多少とも上記各要因の影響をうける。液面上の火炎伝ぱ速度の大きい液体ほど消火し難くなる。

Entrained Air in Water Sprays

Atsushi Nakakuki

(Received June 6, 1974)

1. Introduction

When a spray is discharged, the spray drop is decelerated by the resistance of the ambient air and air is entrained into the spray by the transfer of momentum. The entrainment of air gives very large effects on spray properties, but has not been concerned so much by any worker. On account of very complex phenomena, theoretical analyses on the entrained air have been made [1-4] only for special types of nozzles. Here, properties of entrained air which have large effects on extinction of fires are discussed.

Extinction tests of liquid fuel fires with water sprays have been carried out by many workers.[5-10] In this study, new relations between the entrained air and extinction of liquid fuel fires were found.

2. Properties of Entrained Air

A few properties of the entrained air in the spray were investigated. Some spray properties of nozzles used in this experiment are shown in **Table 1**.

Table 1 Spray Properties of Nozzles

Type of nozzle	Nozzle No.	Diameter (mm)	Number of holes	Nozzle pressure (kg/cm²)	Flow rate (ℓ/min)	d_m^* (mm)	q^{**} (g/cm²s)	u_{xc}^{***} (m/s)
Swirl	20	2.7	1	5	7.5	0.52	0.012	2.3
				9	10	0.44	0.018	3.0
Swirl with a hole in center of swirl plate	3	8.0	1	5	54	1.3	0.018	6.0
				9	69	1.1	0.041	9.2
	8	6.5	1	5	52		0.047	6.0
				9	67		0.096	10
Impinging jet	15	2.0	18	5	79	0.51	0.043	3.9
				9	105	0.42	0.115	6.0
	16	1.0	12	5	15	0.34	0.021	2.6
				9	20.5	0.28	0.027	3.5

* d_m : Sauter mean diameter

** q : Flow rate of water spray per unit area of the vessel 30 cm in diameter which is set rightly below the nozzle

*** u_{xc} : Entrained air velocity at the spray axis.

d_m, q and u_{xc} were measured at 2.4m below the nozzle.

2.1 Entrainment of Air

The velocity and direction of the air induced into the water spray injected horizontally on the same horizontal plane as nozzle axis were measured and are shown in **Fig.1**. The wind velocity in the vicinity of the nozzle is very large and decreases with the distance from the nozzle. It is seen that the air is induced to the direction of spray axis.

The entrained air in the water spray injected vertically downwards was induced into the tube bend, and its velocity was measured with a pitot tube or an anemometer.[10,11] **Fig.2** shows some

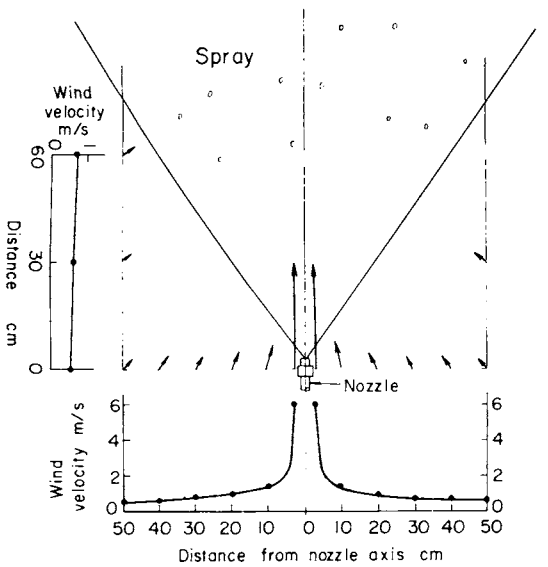


Fig. 1 Velocity and direction of induced air on the horizontal plane which includes nozzle axis. Nozzle: No.3; nozzle pressure: 9 kg/cm^2.

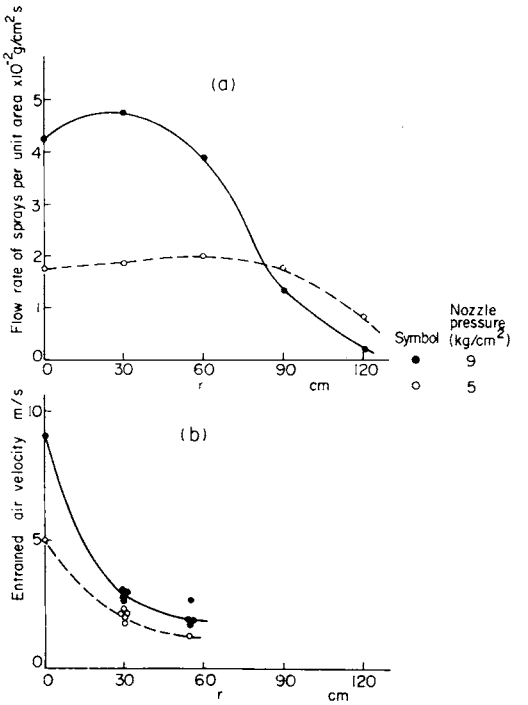


Fig. 2 Distributions of flow rate of sprays per unit sectional area (a) and entrained air velocity in water sprays (b) at 2.4 m below the nozzle plotted against horizontal distances from the spray axis. Nozzle: No.3.

examples of the patterns of entrained air velocity and flow rate of the spray per unit sectional area for nozzle No.3 at 2.4 m below the nozzle. These patterns vary with the type of nozzle.[10,11] The contraction of the spray at the downward stream increased with increase of nozzle pressure as shown in **Fig.2(a)**. For this, following two causes can be considered: the transfer of drop to the spray axis by the entrained air becomes easier and the position where the drop commences to deviate from its initial direction of motion becomes higher due to decrease of drop size.[12] Under the assumptions that the drop size d_m is expressed by the nozzle pressure p in the form [13] $d_m \propto p^{-0.3}$, the loci of the drops which are injected to the circumference of the spray were calculated for various nozzle pressures from Eqs.2 and 3 of Reference 12, and it was known from the calculation that the contraction of the spray at the downward stream is little varied with the

nozzle pressure. Therefore, it is seen that the effect of entrained air on the contraction of the spray is dominant. The entrained air velocity is a maximum at the spray axis and increases with the nozzle pressure as shown in **Fig.2(b)**.

The entrainment of air is a very complex phenomenon, and so must be analysed by a very simplified model. It is assumed here that the drop size is homogeneous and the spacial density of drop is equal everywhere in the spray. The momentum for all normal sections must be constant. Then, for the spray of very small spray angle, approximately,

$$\rho Q v_0 = \rho Q v + \int_0^\infty \rho_a u^2 \, 2\pi r \, dr \tag{1}$$

where Q is the total flow rate of the spray, v is the drop velocity, v_0 is the initial drop velocity, u is the entrained air velocity, ρ_a is the density of air, ρ is the density of water, and r is the horizontal distance from the spray axis. In the range of Reynolds number larger than 500, the velocity of the drop injected vertically downwards is given by [14]

$$v = v_t[\mathrm{V}\exp(kt) + 1]/[\mathrm{V}\exp(kt) - 1] \tag{2}$$

where v_t is the terminal velocity, and k, v_t and V are obtained by

$$k = [3cg\,\rho_a(\rho - \rho_a)/d\,\rho^2]^{1/2}$$
$$v_t = [4(\rho - \rho_a)dg/3c\,\rho_a]^{1/2}$$
$$\mathrm{V} = (v_0 + v_t)/(v_0 - v_t)$$

where c is the drag coefficient, d is the drop diameter, and g is the acceleration of gravity. If it is assumed that the spray cone angle is small and the drop motion is not affected so much by the entrained air, the drop velocity can be approximately calculated from Eq.2. Since the entrained air velocity decreases with the vertical downward distance from the nozzle perhaps due to diffusion, let us assume that the downward entrained air velocity is given by

$$u = u_0 \exp(-\mathrm{Kx} - \mathrm{r}^2/2\sigma_x^2) \tag{3}$$

where u_0 is the entrained air velocity at the nozzle, x is the vertical distance from the nozzle, K is the constant, and σ_x is the root mean square deviation. σ_x is obtained by substituting Eq.3 into Eq.1 as follows.

$$\sigma_x = [\rho Q(v_0 - v)/\pi\,\rho_a]^{1/2}\exp(Kx)/u_0 \tag{4}$$

The values of σ_x are calculated from Eqs.2 and 4, and shown in **Fig.3**. From **Fig.3**, it is seen that σ_x for circular single hole nozzles[4] of small diameters 0.2 – 0.7 mm is the smallest and σ_x obtained in the present experiment also tends to become smaller at large x than that for air jet.[15] The value of σ_x and the rate of increase of σ_x with the distance from the nozzle determine the

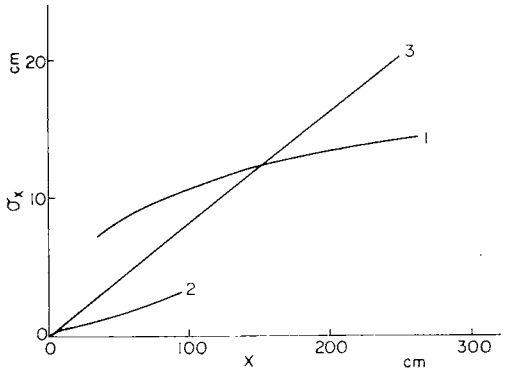


Fig. 3 σ_x plotted against vertical distances from the nozzle. 1: present data for nozzle No.3; 2: circular single hole nozzle (Reference 4); 3: air jet (Reference 13).

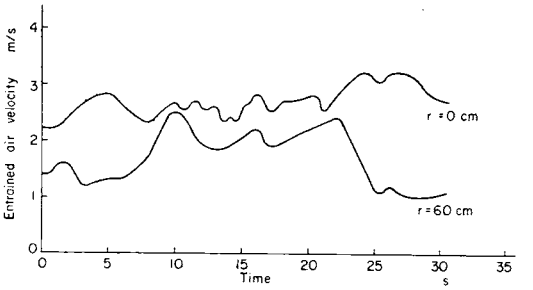


Fig. 4 Entrained air velocity vs. time curves taking horizontal distances from the nozzle axis as the parameter. Nozzle: No.3.

radial distribution of entrained air velocity and the range of drop, and give a large influence on the extinction of fires, especially, that of liquid fuel fires in which the effect of blow-off is dominant as will be mentioned afterwards. The values of σ_x for sprays produced from nozzles No.15, 16 and 20 are approximately equal and larger than those for sprays from nozzles No.3 and 8.

2.2 Fluctuation of Entrained Air Velocity

The entrained air velocity is known to fluctuate[2] unless the induced air flow is stratified by an apparatus as the wind tunnel. Therefore, the mean value is taken for the entrained air velocity. An example of variation of entrained air velocity with time is shown in **Fig. 4**. It is seen from **Fig. 4** that there is no definite correlation between the fluctuation of entrained air velocity at the spray axis and that at the position away from the spray axis. The velocity variation from the mean value attains sometimes to ±50%. However, the total flow rate of the entrained air is considered to be nearly independent of the time, since the total flow rate of the spray is constant.

The stratified wind was sent horizontally by the fan 5.5 m in diameter from the rear of the spray injected horizontally and to the spray injected vertically downwards. In both cases, the fluctuation of the entrained air velocity was hardly observed. The position of the maximum entrained air velocity of the spray injected downwards transferred more leeward from the spray axis with increasing velocity of stratified wind. From these facts, it is known that the fluctuation of entrained air velocity is caused by the turbulence of induced air and the entrainment of ambient air whose flow direction and velocity fluctuate.

3. Extinction of Liquid Fuel Fires with Water Sprays

The extinction tests of burning liquids in cylindrical vessels with water sprays injected vertically downwards from a single nozzle right above the vessel were carried out.[10] Nozzles shown in Table 1 were used. The distance from the nozzle to the burning surface of the liquid was 2.4 m.

In the extinction of liquid fuel fires with various spray nozzles, the extinction time t is empirically expressed as[6]

$$t = A\, u_m^a\, d_m^b\, q^c \tag{5}$$

where u_m is the mean entrained air velocity at the spray axis, d_m is the Sauter mean diameter, and q is the flow rate of the spray per unit area. The larger the value of σ_x, the smaller is t. Since there is a wide distribution of extinction times, the exponents of Eq.5 must be determined so that the extinction times obtained with various nozzles are all included in a certain confined region of extinction times. The values of a, b and c for gasoline and gas oil fires are shown in **Table 2**. It is seen that the absolute value of a is always larger than those of b and c. Although partly contradictory with the data of Rasbash et al.[6], this seems to suggest that the effect of entrained air, probably by its blowing-off action, is larger than the effects of drop size and flow rate of the spray, in extinguishing liquid fuel fires. The values of A for the maximum extinction time are also shown in **Table 2**. The fires of high flash point oils and water-soluble liquids are extinguished sometimes in very short times (within c.a. 10 seconds) and occasionally in long times under the same condition.[6,10] The higher the nozzle pressure, the larger is the probability to be extinguished in very short times. Extinction in very short times is mainly due to blow-off by the entrained air. In the case of high flash points oil, steam formed at the liquid surface and vessel wall also contributes to the rapid extinction. If the fire is not extinguished in a very short time after the application of spray, the stable flame which is cleared at the central zone of the burning surface and concentrated round the inside of the vessel wall is formed perhaps due to the thin flammable vapor layer of these liquid fires. The size of the stable flame reduces gradually due to the cooling of the liquid surface in the case of high flash point oil and the dilution of the surface layer of the liquid with water sprays in the case of water-soluble liquid, and the flame is extinguished at last. In

Table 2 Values of A, a, b and c in Eq. 5

Fuel	Vessel diameter	A	a	b	c
Gasoline	30	3.5×19^{9}	−3.0	1.1	−0.8
Gas oil	30	2.2×10^{11}	−3.3	2.0	−0.9
	70	2.3×10^{10}	−.35	1.6	−1.6

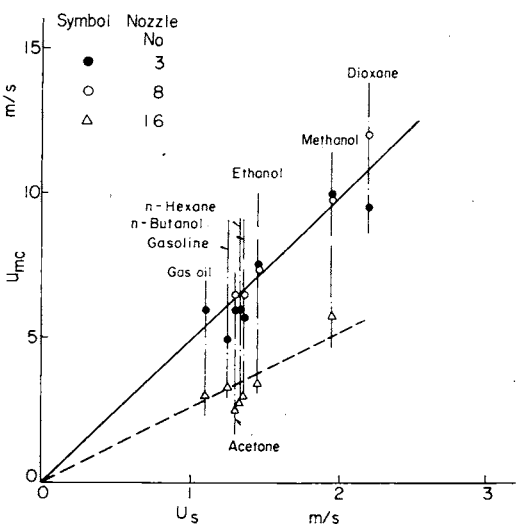


Fig. 5 Critical entrained air velocity above which liquid fires can be extinguished within 10 seconds after spray application for gasoline, n−hexane, n−butanol and gas oil fires, and able to be blown off in the instant of spray application for other liquid fires plotted against the flame spreading rate of the liquid. Vessel diameter: 30 cm; preburn time: 2 min.

the fire of water-soluble liquid, the effect of q was far larger than other factors and therefore the scattering of extinction times was hardly observed. Although the extinction time of fire of water-soluble liquid is almost wholly dependent on q, the critical concentration C_c in the instant of extinction becomes also a function of u_m and d_m, and is expressed for methanol and ethanol fires as

$$C_c = 0.0018\, u_m^{0.6}\, d_m^{-0.5} \tag{6}$$

The fluctuation of entrained air velocity is considered to be a cause of the wide distribution of extinction times.

The critical entrained air velocity u_{mc} is plotted against U_s in **Fig.5.** u_{mc} is the entrained air velocity above which liquid fuel fires are extinguished within 30 seconds after the spray application for gasoline, n-hexane, n-butanol and gas oil fires, and able to be blown off in the instant of spray application for other liquid fires. U_s is the flame spreading rate which is obtained at small distances of the liquid surface from the top of the vessel[16] and at liquid temperatures higher than a specific temperature.[16,17] From **Fig. 5**, it is seen that u_{mc} is proportional to U_s and varies with d_m. The blow-off tests with the stratified wind sent from the right above position of the burning liquid were also carried out.[10,18] The tendency of extinction is similar to that with water sprays. However, the extinction of fires with the spray was far more difficult than with the air due to the splashing at the liquid surface caused by spray drops and the diversed distribution and fluctuation of entrained air velocity.

4. Conclusion

The contraction of the water spray at its downward stream is seen to be caused by the entrained air rather than by the gravity. It is mainly due to the inertia of induced air that the wind velocity at the spray axis is a maximum and its rate of decrease with the distance from the nozzle is relatively small. The fluctuation of the entrained air velocity is considered to be caused by the turbulence in the induced air and the entrainment of ambient air whose flow direction and velocity fluctuate.

From the results of extinction with water sprays of liquid fuel fires of comparatively small burning surface at any point of which is not shielded from the spray, the following conclusions were obtained: contribution of the entrained air to extinction is large and therefore the extinction time is distributed widely; fire can be extinguished easily with the spray of large root mean square deviation of the entrained air velocity; difficulty of extinction increases with the flame spreading rate of the liquid. However, the liquid fuel fire whose burning surface is very large is not extinguished easily with water sprays even if many nozzles are used in order to cover the whole burning surface with the spray, because the suppression of the flame becomes difficult at the boundaries of the sprays due to interaction of entrained air. The effect of entrainment of air into discharged extinguishing agents other than water sprays on extinction of fires is a future research problem.

References

1. Brifa, F.E.J. and Dombrowski, N., A.I.Ch.E. Journal, **12**, 708 (1966)
2. Ito,I., Journal JSME, **36**, 759 (1970)
3. Ito,I., ibid., 767
4. Ito,I., ibid., 772
5. Rasbash,D.J. and Rogowski,Z.W., Combustion and Flame, **1**, 453 (1957)
6. Rasbash,D.J., Rogowski,Z.W.and Stark,G.W.V., Combustion and Flame, **4**, 223 (1960)
7. Rasbash,D.J., Proceeding of Symp. on Interaction between Fluids and Particles, p.217, Bartholomew Press, Surrey, 1962
8. Kida,H., Bull. Fire Prev. Soc., Japan, **18**, 1 (1969)
9. Yazi, Y., ibid., **9**, 58 (1960)
10. Nakakuki,A. and Takahashi,M., Rep. Fire Res. Inst., Japan. No.30, 19 (1969)
11. Rasbash,D.J. and Stark, G.W.V., The Chemical Engineer, No.164, A83 (1962)
12. Nakakuki,A., Fire Technology, **8**,5 (1972)
13. Neya,K. and Sato,S., Journal JSME, **70**, 817 (1967)
14. Nakakuki,A., ASME 73-WA/FE-18 (1973)
15. Albertson,M.L., Dai,Y.B., Jensen,R.A. and Rouse,H., Proc. Am. Soc. Civil Eng., **74**, 1571 (1948)
16. Nakakuki,A., Combustion and Flame, **20**, 135 (1973)
17. Burgoyne,J.H. and Roberts,A.F., Proc. Roy. Soc., A,**308**, 55 (1968)
18. Nakakuki,A., Combustion Sci. and Technology, **9**, 71 (1974)

燃焼生成物の粒径分布と煙感知器の動作に与えるその影響

竹元昭夫、渡辺彰夫

（昭和49年6月15日受理）

1. 緒　言

この報告では，火災初期の粒子状の燃焼生成物について，目に見える煙ばかりでなく，それよりも微細な不可視の粒子成分にも著目して粒径分布を測定し，これと煙感知器の動作との関連性を検討している。

現在ひろく使用されている煙感知器は，その動作原理により減光式，散乱光式及びイオン化式に分類できる。これら感知器の動作性能は種々の初期火災条件下で実際の室内及び集煙箱中で試験され，[1~10] また種々の仮定下で減光式及び散乱光式の場合，Mie の理論により，[11,12] またイオン化式の場合，空気イオンの燃焼生成物粒子への付着現象として[13~18] 理論的に説明されている。

一方，火災研究の分野では煙の濃さは煙中における光の減衰を利用して測られており，煙感知器も，多くの場合，沪紙等の所定の可燃物の煙にさらしたとき，どの程度の減光を示す煙中で動作するかということでその感度が規定されている。[19~22] そこで減光と異なる原理の感知器の動作は，燃焼条件及び流動条件による燃焼生成物粒子の幾何学的・光学的・電気的性質の影響を受けやすい。たとえばイオン化式感知器は発炎燃焼煙に敏感で，くん焼煙や時間を経た煙に鈍感である。しかし，これらの理由を説明できる上記諸性質に関する知識は現在はなはだ少ない。[11,12,23]

そこで著者らは，各種煙感知器動作を説明する際に役立つ資料を得るために，火災早期を想定して少量の特定の可燃物を種々の条件下で燃やし，その燃焼生成物の粒径分布を調べることとした。燃焼生成物粒子は一般に液滴を含む多数の微粒子からなるので，この実験で用いた測定方法は，測定の際，粒子ができるだけ変質しないように空気中に浮遊させたままで小さい粒子まで測定できること，また，煙感知器の動作原理に類似した原理のものであることを条件として選ばれた。すなわち，肉眼で認めることができる煙の粒子に対しては沈降法及び光散乱パルス化法により，また肉眼で認めることができない燃焼生成物粒子に対してはイオン易動度測定器によって粒径分布は測られた。

2. 沈降法による粒径測定

粒子の沈降速度からStokes径を求めることはタバコの煙の場合しばしば行なわれてきたが，[24~26] この方法は通常の光学顕微鏡より小さい粒径が測れるほか，粒子の比重，荷電量が測れる点から，著者らは予備的に沈降法で煙の粒径測定を行なった。

2．1　実験方法

沈降測定用セルはラワン材をくり抜き，その内部に8㎜×8㎜の白金電極板2枚を2㎜間隔で水平に取り付け，また3つの側壁に光束投射用窓，測定用窓及び吸煙口兼ライト・トラップを設けた。

煙は可燃物を340～750℃の電気炉内に投入して発生させたが，とくに高温燃焼の場合，炉への供給空気に窒素ガスを混ぜて煙が発生しやすいようにした。煙は，次式で導かれる減光係数σが約1 m^{-1}となるまで，1 m^3の集煙箱内に集められた。

$$F/F_o=\exp(-\sigma\ell)=\exp(-\overline{C_{EXT}}Zv\ell) \quad (1)$$

上式において，F_o及びFは煙のない場合及びある場合の光束，ℓは光路長，$\overline{C_{EXT}}$は平均減光断面積，Z_vは可視煙粒子の個数濃度であり，以下本文では煙の濃さは1 m当りの減光係数σで示すこととする。

煙は吸引ポンプでセル内に導かれ，熱線を遮断した超高圧水銀灯からの光により煙粒子を輝点として観測した。

顕微鏡の倍率は144倍であり，煙粒子の沈降速度は，粒子が接眼マイクロメータ1目盛（62.5μm）だけ自然沈降する時間から求められた。粒子半径r〔cm〕はこの沈降速度v〔cm／s〕から次のStokes-Cunningham の式に従がい計算された。

$$r=-\frac{\beta\ell_m}{2}+\sqrt{\left(\frac{\beta\ell_m}{2}\right)^2+\frac{9\eta v}{2\rho g}} \qquad (2)$$

ここで，βはCunningham定数，ℓ_mは空気分子の平均自由行程で一般に$\beta\ell_m=9\times10^{-6}$cm，$\eta$は空気の粘性係数で$1.8\times10^{-4}g$／cm・s，$g$は重力定数で980cm／s^2，$\rho$は煙粒子の比重である。いま$p$を素電荷量$e$〔$=4.80\times10^{-10}$C.G.S.e.s.u.〕を単位とした粒子の帯電多重度とすると，煙粒子の比重は，自然沈降速度を測った帯電煙粒子を電極間に静止させるに必要な電界強度X〔C.G.S.e.s.u.〕を次の2式に代入し，$p=1,2,3,$……等の場合における半径及び比重を求めて多くの粒子についての値を比較することにより推定できる。[27]

$$\left.\begin{aligned} r&=\frac{Xpe}{12\pi\eta v}+\sqrt{\left(\frac{Xpe}{12\pi\eta v}\right)^2+\beta\ell_m\frac{Xpe}{6\pi\eta v}}\,,\\ \rho&=\frac{Xpe}{(4/3)\pi r^3 g}\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

なお，以下の本文においては特記しないかぎり，粒子の大きさはすべて直径で整理されている。

2．2　測定結果

所定の煙の濃さとなってから10分の間に測定された煙粒子の粒径分布は**Fig. 1** に示すとおりであり，その最多径（modal diameter）は0.6～1.0μmであった。なお，340℃で加熱してえた煙の場合，測定開始22～32分後に再び粒径分布を求めたが，最多径は沪紙の煙では変らず，杉の煙では約0.12μm増加した。

測定された煙粒子の平均比重は**Fig. 1** に付記するとおり0.95～1.15であり，ほとんど1とみなせよう。

また比重を求める際に得られた粒子の帯電多重度は**Fig. 2** に示すとおりであり，粒径0.4μm以下の粒子は単一帯電粒子であり，粒径の増加につれ帯電量は増加した。また高温燃焼煙の帯電量は低温燃焼煙のそれより大であった。

2．3　検　　討

著者らが行なった方法ではセル内の煙粒子が安定するまでサンプリング後5～30秒待つと，62.5μmを沈降する時間が1秒以下の粒子は減少し，一方6秒以上のものは激しいブラウン運動のために測定困難であった。従って，式(2)から測定できる粒径は比重1の場合，主に0.4～1.4μmの範囲となる。しかしながら，測定結果は，**Fig. 1 (C)** に示すように，インパクト法による顕微鏡写真から得た結果[28]とほとんど一致している。また，タバコの煙に関する沈降法による測定値は平均径0.4～1.1μm，比重約0.74，帯電多重度1～10と報告されており，[24~26] 今回の測定結果と比べても大きな差異は認められない。

帯電多重度は空気中のイオンとの衝突により時間の経過とともに増える傾向があり，また比較的粒径の大きいMgO煙では8～12と報告されているが，通常のエーロゾルでは0.1μm以下，[29]空中電気の分野では0.06μm以下では帯電多重度を1とみなしても差支えない[30]とされている。今回のように比較的新らしい煙では0.4μ

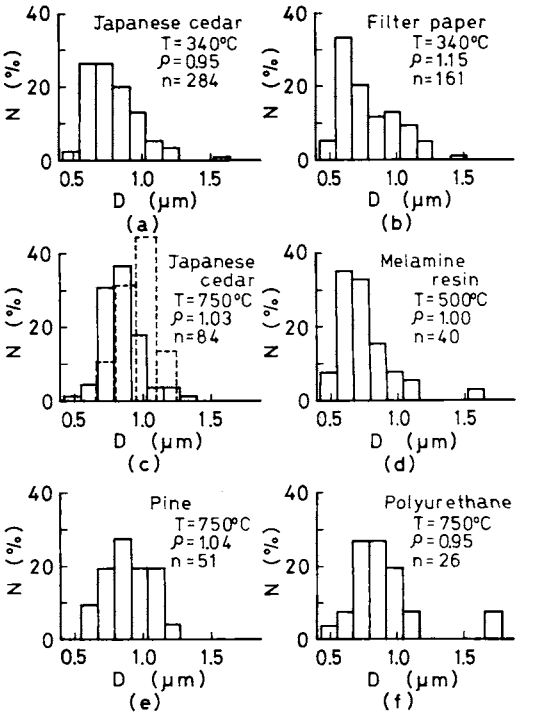


Fig. 1 Size Distribution measured by sedimentation method

N: relative number of particles, *D*: the diameter of particles, ρ: the mean specific gravity, and *n* number of observed particles.

Broken lines represent the result obtained by microscopic photograph (Jin, 1971)

m以下の粒径で$p \fallingdotseq 1$という結果がえられても問題はないものと思われる。

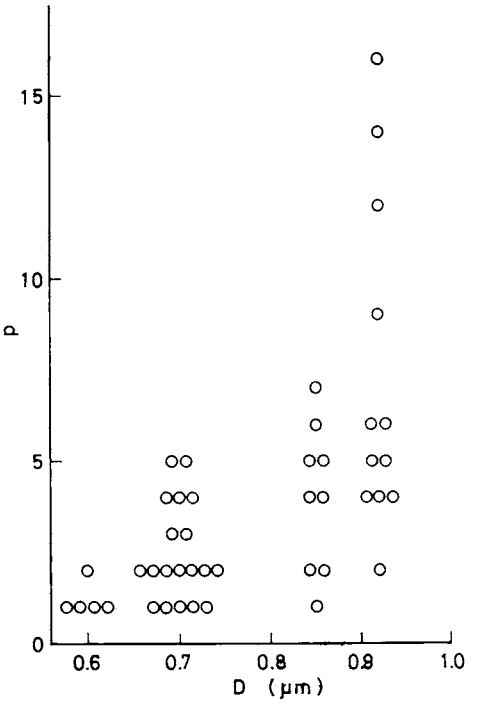


Fig. 2 Relation between the multiplicity of electronic charges, p, and the diameter of particles, D

3. 90°散乱光による粒径測定

3．1 測定方法

測定装置の概要は**Fig. 3**に示すとおりである。

可燃物は各国で煙感知器試験用の標準火災源として提案されているものから選ばれた。煙は，原則として，電気炉内の金属網製カゴの中で0.5～1gの可燃物を一定の温度又は温度上昇率で加熱することにより発生させた。この煙は炉の上部の約1m³の集煙箱に導かれ，炉からの熱対流により箱内を満たすか，又は箱の一端から流出させた。なお，箱内の温度は実験を通じて20～45℃であった。

煙は箱の高さの¾の位置から長さ1mの垂直金属管を用いて直接又は外部稀釈室を経てRoyco社の粒子計数器に導いた。

計数器は細い通路内を流れる煙粒子の90°散乱光をパルス電流に変え，パルス高に応じ0.3～10μm以上の粒子を，対数目盛でほゞ等間隔となるように15の粒径群にわけて，粒子数を数える。このような測定装置ではパルス高i_pと粒子半径rの関係はKを装置定数とすれば次式で示される。[31]

$$r = K \cdot i_p^{1/2} \qquad (4)$$

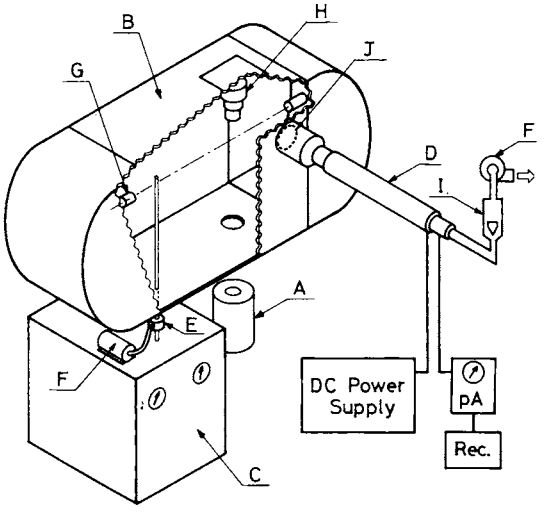
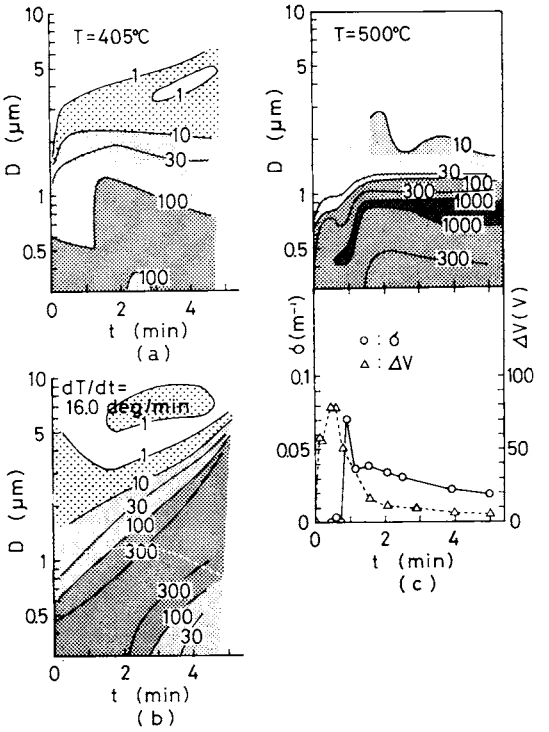


Fig. 3 Apparatus for particle size measurement
A: electric furnace, *B*: smoke chamber, *C*: particle counter for visible smoke, *D*: ion mobility counter, *E*: outer dilution chamber, F: pump, *G*: smoke density meter, *H*: head for combustion products analyser, *I*: air flow meter, and *J*: radioisotope



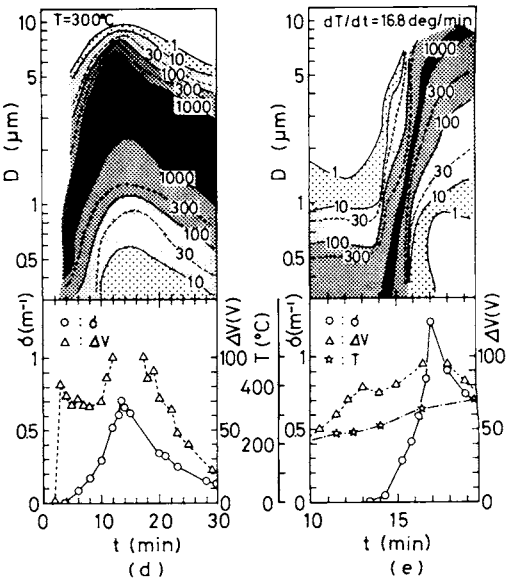


Fig. 4 Time variation of size distribution of filter paper smoke measured with light scattering-type particle counter (Dilution ratio : 10)

The relative number concentration of each particle size is shown by contour and shadings.
(a) and (b) : opened a side wall of chamber.
(c), (d) and (e) : shutted closely.
σ indicates smoke density expressed in term of extinction coefficient for natural logarithm per meter, and ΔV indicates the output of combustion products analyser. Same symbols used throughout all figures.

測定粒径は粒子の屈折率で多少の誤差を生ずるが，水及びすす粒子に対する90°方向散乱光強度の計算結果[32]から無視できるものとした。また実測吸引量から測定可能累積計数値上限は1,200／s（補正時6,000／s）であり，[33]測定はこの値以下であることを確認しながら行なった。

煙の濃さは吸引点と同じ高さに光透過率計及びCerberus社のRMG－2形燃焼生成物測定器のヘッドを設けて測り，結果はそれぞれ減光係数σ及び測定器指示値ΔVで整理した。

3．2　測定結果

3.2.1 サンプリング糸の影響　まず，室内浮遊塵埃を測定した結果，稀釈倍率が増加するにつれ最多径が減少したので，稀釈空気を含めた総吸引量はできるだけ小さく440cm³／minとするとともに，計数器内蔵の稀釈装置は10倍とした。

次に長さ1mの種々の径の吸引管を用いて測定した結果，管をつけると多少採取効率が低下し，また管を垂直から傾けると0.5μm以上の粒子数が減り，とくに管を蛇行させた場合その傾向が顕著であったので，以下内径10mmの垂直吸引管が用いられた。

3.2.2 稀釈倍率10倍で測定した場合　本節及び次節の測定では各粒径ごとに6秒間計数した。そこで全測定範囲にわたって計数した場合測定に1分以上要した。このような点から測定結果は**Fig. 4**の代表例に示すように，縦軸に粒径，横軸に時間をとった図に相対粒子個数濃度の等値線を描いて示した。これらの図で注目されることは，煙の濃さの増加につれ最多径が増加すること，発煙が認められる直前に0.3μm内外の室内浮遊粒子が減少すること，沪紙を一定の温度上昇率で徐熱した場合，50℃をこえ160℃に達する間0.3～0.9μmの粒子が漸増し，以後250℃となるまで粒子が減ったことなどであろう。

さて，粒径分布はその中心的な粒径及びその拡がりをある種の分布関数$f(d)$で示すと便利であり，その代表的なものとして正規分布式，対数正規分布式，Jungeの式[34]などを挙げることができる。[脚注*)]

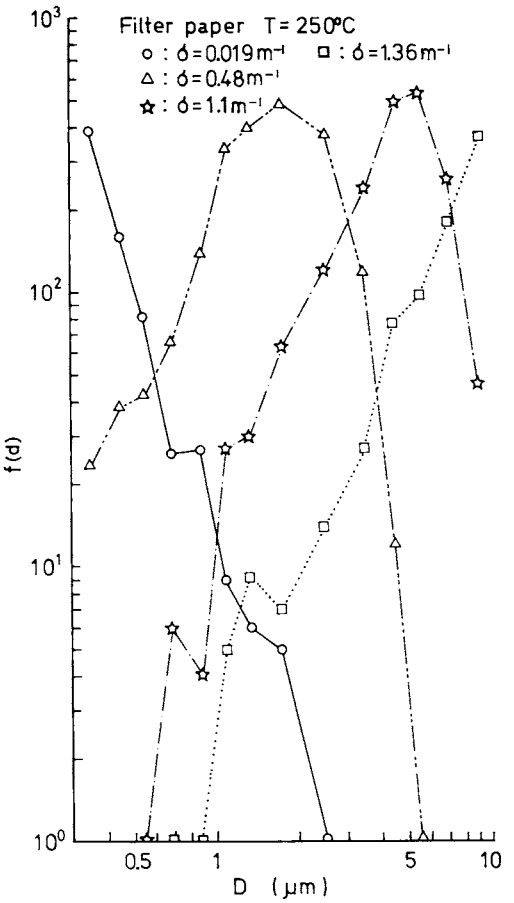


Fig. 5 Particle size distribution with smoke density

いま，全測定範囲にわたって計数している間に粒径が変らないものとすると，**Fig. 5** に例示するような粒径分布がえられる。このような分布は，発煙初期では粒径の 4 乗に逆比例する粒子個数に，以後煙の増加段階では正規又は対数正規分布に，減衰段階では対数正規分布に近似させることができる。この際，**Fig. 6** に示すように中央径Dmは煙の濃さに応じて変り，また対数正規分布に近似できるものとすると幾何標準偏差σ_gは平均 1.4であった。**Fig. 7** は各実験における中央径の最大値D_{mm}〔μm〕と煙の濃さの最大値σ_m〔m⁻¹〕の関係を示すが，回帰直線は次式のとおりである。

$$\sigma_m = 0.11 D_{mm}^{1.2} \qquad (5)$$

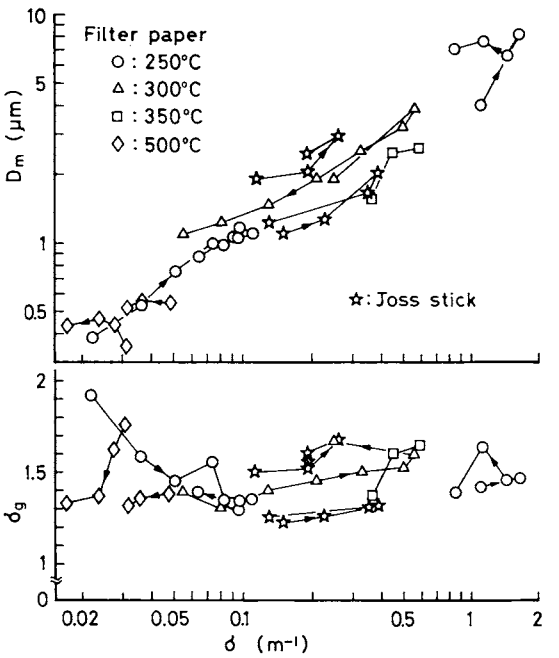


Fig. 6 Smoke density σ versus median diameter D_m and geometric standard deviation σ_g

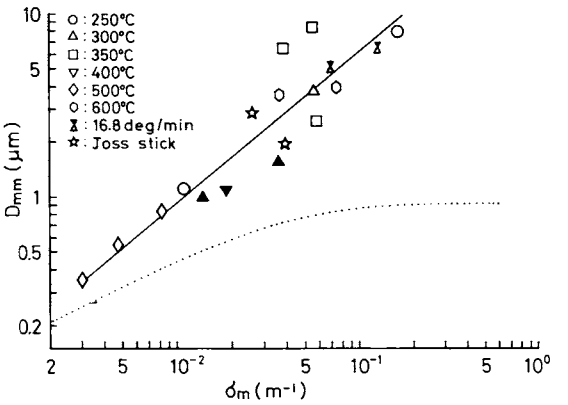


Fig. 7 Relation between maximum median diameter D_{mm} and maximum smoke density σ_m

Open symbol : filter paper as fuel, solid symbol : cedar.

Dotted line shows the results obtained by cascade impactor method (Holmes, 1959)

---

*) 正規分布式 $f(d) = \frac{\Sigma N}{\sigma_a \sqrt{2\pi}} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\left(\frac{D - Da}{\sigma_a}\right)^2 \right\}$

対数正規分布式

$f(d) = \frac{\Sigma N}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left\{ -\frac{1}{2}\left(\frac{\log D - \log D_g}{\log \sigma_g}\right)^2 \right\}$

Jungeの式 $f(d) = C / D^4$

上記において，$f(d)$はある粒径Dの個数，D_aは算術平均径，D_gは幾何平均径，σ_aは標準偏差，σ_gは幾何標準偏差，Cは常数，Nは個数である。

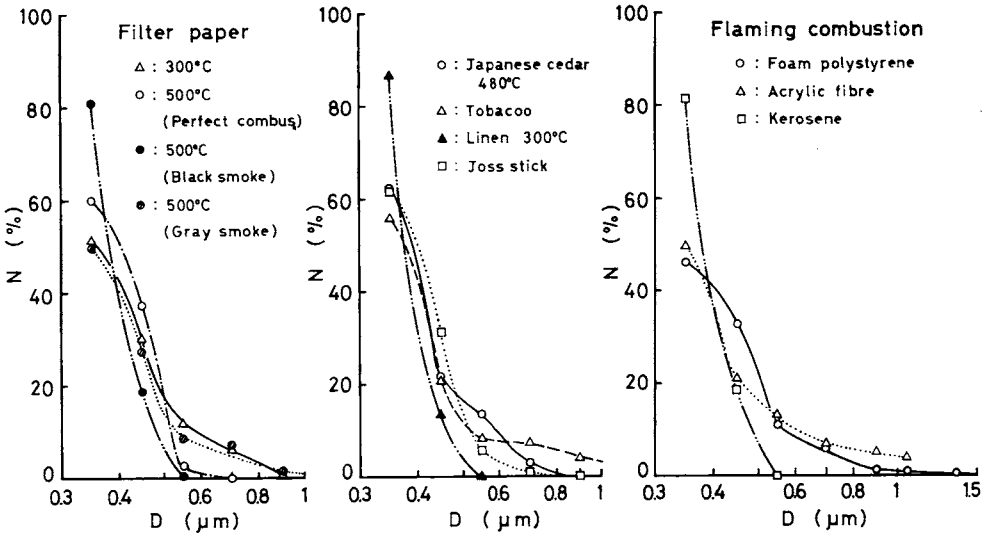


Fig. 8 Particle size distribution of various smoke with the extinction coefficient of $0.1\,m^{-1}$ (Diluted by a large quantity of clean air)

3.2.3 著るしく大きい稀釈倍率の場合　前節の測定では稀釈倍率一定で粒径分布を求めたが，煙の濃さの増加は稀釈倍率の低下に実質的につながる。そこで，稀釈により粒径分布が変化しなくなるまで煙を薄め計数することとした。そのため，計数器外部に付け加えた稀釈室に煙を一旦導いた後，そこで$1\,cm^3$当り10個程度の個数濃度となるまで多量の清浄空気で薄め，さらに計数器内部で10倍に稀釈して粒径分布を求めた。最終稀釈倍率は2,000倍以上と推定される。

Fig. 8 は，濃さが$0.1\,m^{-1}$のときの種々の可燃物の燃焼煙の粒径分布の測定例を，また **Fig. 9** は煙の濃さによる粒径分布の変化例を示す。これらから明らかなように，測られた煙の最多径がほとんど計数器の測定可能最小粒径の0.35μmにあったので，粒径分布はすべて0.35μmの粒子数が全可視煙のそれに対する百分率$P_{.35}$で示した。**Fig. 10** は種々の煙の$P_{.35}$と煙の濃さの関係を示すが，こゝで70%以上の$P_{.35}$は著るしく急峻な崖を持つ分布であることを，また60%以下のそれは粒径の逆4乗の個数分布より裾拡がりであることを意味する。

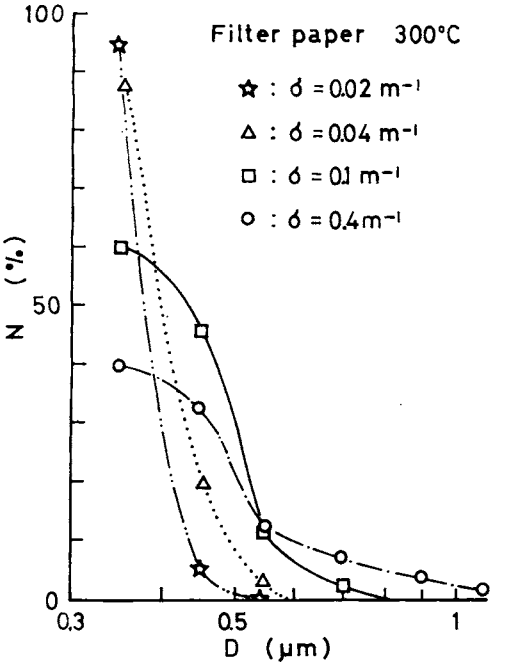


Fig. 9 Effect of smoke density to particle size distribution

3．3 検　　討

今まで多くの研究者により煙粒子の最多径は0.1～1μmの間にあると要約されている。[35~37] その理由として単に煙粒子そのものの差以外にサンプリング方法・測定器の分解能などによる差も考えられる。

Fig. 7 に点線で示した曲線は，Holmes らが粒子の質量から求めた粒径の稀釈による変化を，[24] 無稀釈時$0.6\,m^{-1}$の減光係数を持ってると仮定して計算した結果である。著者らの結果との差は，測定方法の差，とくに今

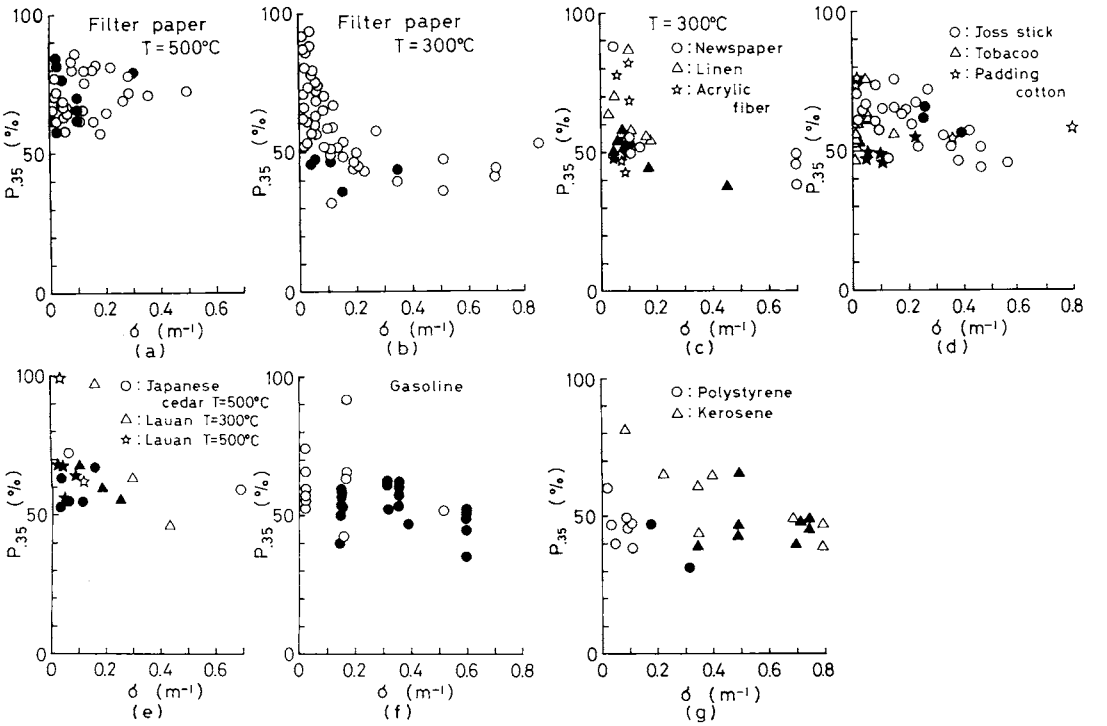


Fig. 10 Relation between smoke density and the percentage of the number of particles 0.35 μm in diameter to total number of smoke particles

open symbols : the values for fresh smoke, solid symbols : those for aged smoke

回使用した計数器の光散乱測定領域が広すぎて実効稀釈倍率を低下させている[*)]ことに起因しているように思われる。いずれにせよ，**3.2.1** 及び **Fig. 7** に示すように稀釈倍率ないし煙の濃さが測定粒径に影響を与えることは明らかである。すなわち，他の研究者も彼らの測定結果について議論している[7,39,40]ように，濃い煙ほど時間の経過に伴ない，或いはサンプリング系を含む測定過程によって粒子相互の凝集の機会が多くなるからである。**2.** に示した沈降法による粒径が大きい値を示したことは，単に測定可能下限による制約だけでなく，無稀釈煙を吸引・測定したことによる凝集も理由として挙げられよう。以上の考え方から，稀釈倍率が少ない場合の煙の粒径は，凝集の機会が多い長時間立ちこめた煙又は長い廊下等を伝播してきた煙に相当するものであると推論できる。この際，実際の建物では時間経過や伝播距離などの差により，**Fig. 7** に示したいずれの曲線のとおりでないかも知れないが，凝集による粒径の増加とともに小さい粒子の拡散，大きい粒子の沈降を生じ，粒径分布は，ごく大ざっぱにいって，煙の濃さに応じた最多径をもつ幾何的標準偏差1.4の対数正規形に近似できよう。このような煙の個数濃度は従って同じ濃さの新鮮な煙のそれより小さいものと考えられる。

一方，**3.2.3** で示した著るしく稀釈した煙の粒径は，凝集粒子の分離又は液滴の蒸発により少な目の値を示しているかも知れないが，0.3μm 又はそれ以下に最多径を持つ分布は，他の研究者がほとんどサンプリングをせずに空中に浮遊したまゝで測った粒径，[11,12,23] 又は10,000倍程度の稀釈倍率で測った粒径[41]とよく一致している。そこで，著るしく稀釈した煙粒子は測定過

*) 他の測定者が指摘している[38]ように，燃焼煙のように著るしく多量の煙粒子を含む場合，小さい粒子による光パルスが重畳して1つのパルスを形成する可能性があるからであり，今後レーザ・ビームによる光散乱測定が望まれる。

程で凝集しにくく，その粒径は，通常の部屋に設けられた煙感知器が動作する程度の薄い煙の，或いは少なくとも発生時の，真の粒径に近い値を示すと推論できよう。このような比較的初期の煙の一般的傾向は，測定結果から以下のように要約できよう。

a） 薄手のセルローズ系可燃物の着炎燃焼煙では粒径分布はほゞ一定であり，減光係数の増加は個数濃度の増加とみなせる。同様な傾向は綿，タバコ，線香などからゆるやかに発生する煙の場合にも認められ，立ち上がる粒子雲中で粒子は十分に成長するためと考えられる。

b)セルローズ系可燃物の 300℃の燃焼煙では，0.35 μmの粒子数が発煙直後においては総数の90%以上を占めているが，煙の濃さや時間の経過とともに裾拡がりの分布となり，その結果として最多径の増加につながってゆくものと思われる。灯油・プラスチックス等ススの多い煙も程度に差はあるが同様な傾向を示す。この種の煙の濃さの増加は個数濃度だけでなく，平均減光断面積の増加も寄与し，新鮮な煙の個数濃度は同じ濃さの古い煙のそれより多いものと思われる。

c） 今回の測定では大部分が比較的薄手の材料について行なわれたが，木材のようにある程度容積のある材料の高温燃焼煙では，低温燃焼煙が混在し，濃さや時間とともに粒径分布が変化した点が注目される。

4. 不可視粒子の粒径分布

イオン化式感知器は可視煙だけでなく，不可視燃焼生成物によっても動作するので，不可視粒子の粒径分布が帯電粒子の電気的易動度の測定から求められた。

4．1 測定方法

煙の発生及び集煙方法は **3.1** に述べた方法によった。易動度カウンタは **Fig. 3** に示すとおり，他の測定装置同様，箱の高さの¾の位置に設けた。

カウンタは，**Fig. 11** に示すとおり，内部電極を２分割した同心円筒電極構造のものである。その原理及び易動度スペクトラムを求める方法は他の文献[42-46]で述べられているが，略述すると，帯電粒子を含む気流は層流の状態で均一電界の電極間を一定の流量で通る。この際，易動度の大きい帯電粒子はすべて第１電極で，ある範囲の易動度のそれは第２電極で捕えられ，より小さい易動度の粒子はカウンタ外に捨てられる。第２電極で捕えられる粒子の易動度は電極寸法，流量，電極間印加電圧で定まるが，本実験では広範囲の易動度

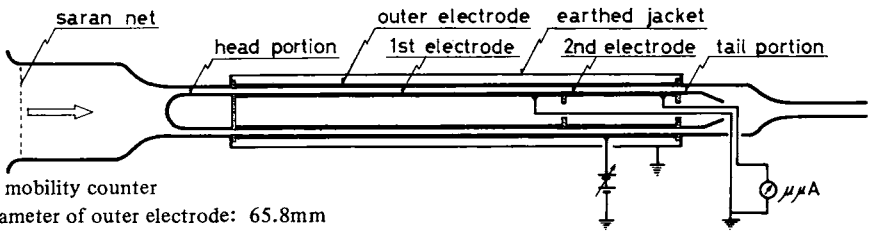


Fig. 11 Ion mobility counter
inside diameter of outer electrode: 65.8mm
outside diameter of inner electrode: 50.7mm
length of first or second inner electrode: 450mm or 150mm, respectively

を持つ粒子の分布を知るために，**Table 1** に示すように主に電圧 V を階段的に９秒ごとに変えたほか，流量Φを変えて測った。なお，電圧の上限は200Vであり，易動度を対数的に19分割して一つ置きの易動度範囲が測れるように分圧するとともに，極性の異なる帯電粒子が測れるように逆極性の電圧を電極に印加できるようにした。また第２電極電流用の微少電流計（内部抵抗１MΩ）の入力は電圧切替時には瞬間的に，極性切替時には20秒内外短絡させた。

測定される第２電極電流 i_2 には厳密にいうと，より

Table 1 Measuring conditions

Applied voltage (V)	Air flow (ℓ/min)	Measurable ion mobilities (cm/V sec)	Measurable particle dia. (nm)
0.66–200	10	0.233–0.000953	3–50
0.66–200	3	0.0698–0.000286	5–100
0.66–200	1	0.0232–0.0000953	9–200

小さい易動度の粒子の一部が寄与しているほか，被測定範囲の粒子の一部は第１電極にも捕えられている。そこで各易動度ごとのイオン数密度は，上述の電圧切替周期９秒の間には変らないものとして，Whipleの提

唱した方法[46]を用い，(Φ/V) 対 (i_2/V) の特性曲線から求めた。

いま，すべての粒子が帯電し，1 nm以上の粒子は球状をしていると仮定すると，その易動度 ω は次式で示すStokes-Cunningham-Millikan の式から求めることができる。

$$\omega = pe\left(1-\frac{\rho_a}{\rho}\right)\left(1+\beta\frac{\ell_m}{r}\right)\Big/6\pi\eta r \qquad (6)$$

上式において，p は粒子の素電荷の多重度，e は素電荷，ρ 及び ρ_a はそれぞれ煙粒子及び空気の密度，β はCunningham定数，ℓ_m は空気分子の平均自由行程，η は空気の粘性係数である。ここで，**2.3** に述べたように ρ は 1 で，p は測定範囲内で 1 であるとすると，易動度から粒子半径 r が定まり，またイオン数密度は個数濃度とみなすことができる。なお，不可視粒子は非帯電粒子の存在が予測されたので，大部分の測定ではカウンタ吸引点に Am^{241} 88μCiを分散して取付け，α 線照射による空気イオンで非帯電粒子を帯電させることにした。

4．2　測定結果

第 2 電極電流から個々の測定径±10%の範囲の粒子個数濃度 Δn がまず算出されるが，いま，最小径から最大径まで測定するに要する 1.5 分の間に粒径分布が変らないものとすると，**Fig. 12** の例に示すような分布曲線がえられる。さらにこの Δn から，一定の幅（以下においては 1 nm）ごとの粒子個数濃度の分布 $f(d)$ を求めると，大きい粒子の個数濃度は Δn より減り，小さい粒子のそれは相対的に増える。いずれにせよ，**Fig. 12** のように不可視粒子数は発煙時には煙の減衰時より多量にあること，通常複数の山や谷を持ち，分布は時間とともに変ることがわかる。これら測定結果は **Tabl 2** 及び以下のように要約することができる。

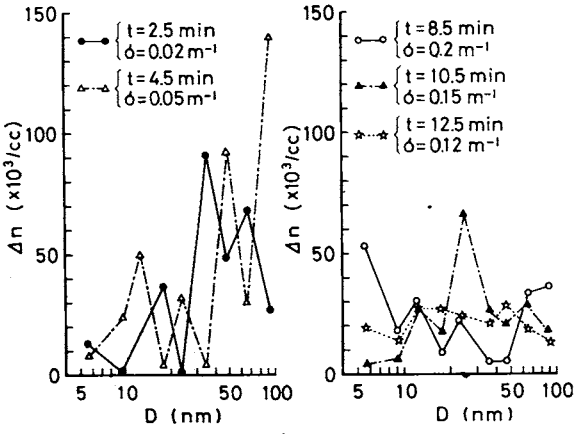


Fig. 12 Variation of number concentration (width of ±10% of the diameter) Δn with time t and smoke density σ
burning condition: filter paper 300°C
open symbol: positive-charged particles
solid symbols: negative-charged particles

a）正帯電粒子数対負帯電粒子数比 N_+/N_-　測定は1スキャンごとに異なる符号の帯電粒子について行なわれたが，5～100nmの粒子の総個数濃度の時間に伴う変化から N_+/N_- の平均値を推定すると，RIをカウンタ入口に付けない場合，沪紙の燃焼煙では1.1 強，着炎燃焼煙（黒煙）では1.3内外であった。**Table 2** にはRIを設けた場合の N_+/N_- が大半を占めているが，3～50nmの粒径範囲の測定では1より小さく，5～100nmの粒径範囲のそれでは 1 より大きい傾向を示し，また発煙の初期にしばしば N_+/N_- は著るしく大きい値を示した。

b）求められた Δn の総和の最大値はRIの有無により大きく変っていないので，いま非帯電粒子はなく，N_+/N_- は 1 であり，また 1 つおきに測定を省略した粒径の個数濃度は隣接する粒径のそれと同程度であるとして，**Table 2** に示すとおり，不可視粒子総個数濃度の最大値が推定された。すなわち，最大値は 5～100nmの粒径範囲で，低温燃焼煙では約 2×10^6／cm³，高温燃焼煙では約 5×10^6／cm³であり，3～50nm域ではその半数を示すことが多かった。また粒子総個数濃度は，低温燃焼煙ではおおむね煙の濃さに応じて増減して，最大減光係数を示す前後で最大値を示し，線香の煙では煙の濃さにかゝわりなく一定であり，高温燃焼煙では発炎中に大きな値を示すが，炎が消えると急減した。なお，沪紙を高温の炉内に連続投入すると，第 2 電極電流の 0 点が大幅に狂う現象がみられたが，このような場合，上記の値より大きな個数濃度になっているものと思われる。また，単位減光係数当りの総個数濃度を求めると，どの煙にも共通していえることであるが，発煙初期に最大値を示し，かつ，最大減光係数時に最小値をとった後，煙が薄くなるにつれ増加した。

c）不可視粒子の粒径分布を知るために，前項と同じような仮定下で，縦軸に粒径，横軸に時間をとった図に，正又は負帯電粒子の個数濃度を等値線及び濃淡で示すことにより整理した。**Fig. 13** において，沪紙の

Table 2 Summary of results on invisible particles

Burning condition	Measured size (nm)	α-ray ionisation	No. burnt	N_+/N_-	D_p (nm)	D_d (nm)	Z_i (× 10^6/cc)	σ_m (m^{-1})
Padding cotton 300°C	3–50	○	2	0.59 0.68	5, 12, 34	(3), 13, 64	1.3 1.5	0.6 0.01
	5–100	○	2	2.5* 1.62 1.04			2.6 2.9	0.79 0.12
Joss stick	5–100	○	2	1.14 1.00	(5), 13, 18	48, (91), 24	1.9 2.0	0.56 0.28
Tobacco	5–100	○	1	1.13	(5), 34, 13	64, 9, (5)	3.7	0.16
Filter paper 300°C	5–100	×	3	– 1.13 1.17	(5), 9, 13	64, (91), 48	2.0–2.8	0.18–1.12
	3–50	○	1	0.7	7, (3)	34, (3), 48	2.1	2
	5–100	○	4	aver 1.14	5, (91), 13	34, (91), 48	1.5–4.1	0.23–1.95
Newspaper 300°C	3–50	○	1	1.23	5, (3), 13	24, 18	0.6	0.18
	5–100	○	1	0.76			2.7	1.04
Linen 300°C	3–50	○	2	0.94 0.78	(3), 7, 13	64, 34, (3)	0.9 0.8	0.33 0.03
	5–100	○	2	1.30 1.48			3.7 1.9	1 0.2
Acrylic fibre 300°C	3–50	○	1	0.94	5, 34, 24	9, 13, (91)	1.0	0.19
	5–100	○	1	1.74			4.4	0.12
Lauan 300°C	5–100	×	1	0.94	(5), 9, 13	34, 64, (91)	2.0	0.33
	5–100	○	1	0.76			2.1	0.99
Filter paper 400°C	5–100	○	3	aver 1.81	(5), 18, 13	34, 64, 9	0.5–2.8	0.012–0.84
Filter paper 500°C, Perfect combus.	3–50	○	1	2.2* 1.05	5, 7, (3)	34, 9, 5	0.9	0.2
Filter paper 500°C, Imperfect combus.	5–100	×	1	7.1* 1.35	7, 9, 18	34, 9, (5)	2.5	0.31
	3–50	×	1	1.66	5, 9, 7	34, 9, 15	4	0.47
	5–100	○	3	aver 1.43			4.2–15.6	0.15–1.9
Linen 500°C	3–50	○	1	0.62	(3), 7, 9	64, 24, 9	2.4	0.56
	5–100		1	0.49			3.3	0.92
Lauan 500°C	5–100	×	1	1.94	(5), 24	18, (91)	3.9	0.17
Cedar 500°C	5–100	○	1	1.87	(18), 5	64, 47	4.0	0.84
Gasolene tray burning	3–50	×	1	1.55	10, (3), 24	89, 45, 25	2.0	0.8
	9–200	×	1	–			–	0.82
	3–50	○	1	0.72	(3), 10, 24	89, 24, (180)	2.6	0.78
	9–200	○	1	1.56			12.2	0.8
	5–100	○	3	aver 1.24	(5), 13	34, 47	4.9–7.7	0.8–0.86

Notes

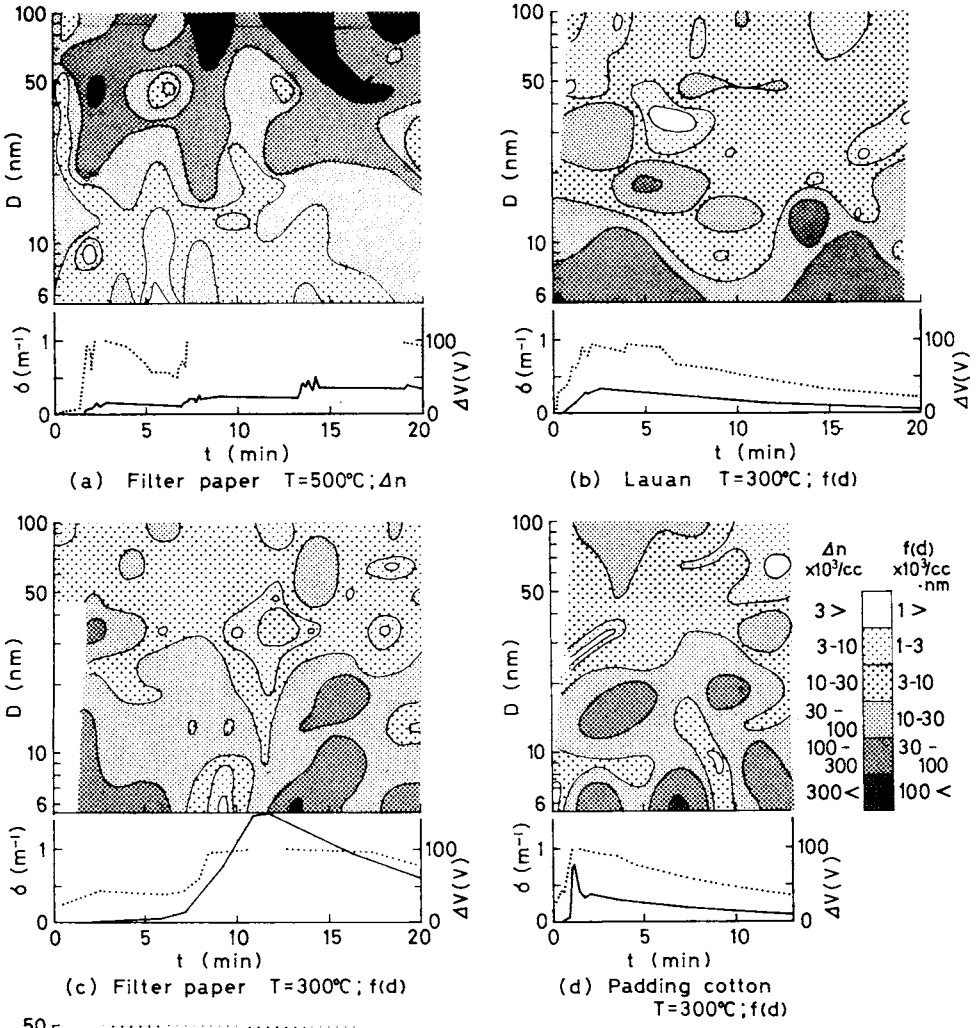
N_+/N_- : Ratio of number of positive-charged particles to that of negative-charged particles.

D_p or D_d : Diameter, being apt to appear peak or dip on size distribution curves $f(d)$, shown in order of frequency.

Z_i : Estimated total number concentration in region described in "Measured size"

σ_m : Maximum extinction coefficient

A circle or cross shows the presence or detachment of radioisotope, respectively, and a value obtained at the appearance of smoke is marked with an asterisks.



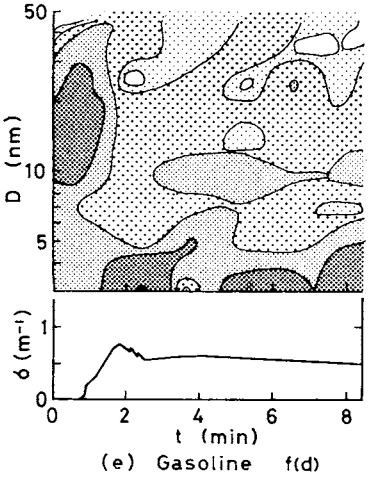


Fig. 13 Dynamic size spectrum
The number concentration of positive- or negative-charged particles measured is shown by contour and shadings in the same figure.

高温燃焼を示す(a)のみはある粒径±10%の個数濃度Δnを示し，他は1nm幅の個数濃度分布$f(d)$で示している。このような図から共通していえる不可視粒子の挙動は以下に述べるとおりである。

(1) 発煙のごく初期には比較的多数の粒子からなる単一又は2ヶの山を持つ粒径分布であり，Δnの分布の山は可視粒子域に向って急増している。

(2) 煙の出現とともにΔnの分布上その全域にわたる粒子数の増加があり，それに続く顕著な谷の出現は燃焼生成物測定装置の指示値ΔV及び減光係数σ

の微細な減少に密接な関係を持っているように思われる。

(3) 以後，煙の濃さが増加する時に同様なパターンが繰返される。

(4) 煙の減衰時には一時的な10nm以下の粒子数増加や可視域下限に近い粒子が100nm以下に減少するための粒子増加がみられた。

d) 個数濃度分布曲線$f(d)$上の山谷の粒径別発生頻度はTable 2に示すとおりであり，線香の場合についてはFig. 14に図示した。

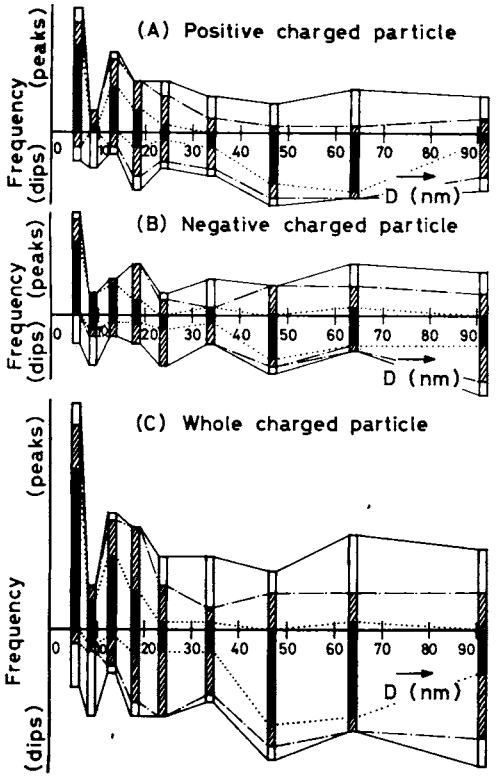


Fig. 14 Frequency of peaks and dips on size distribution curves *f(d)*
Solid, shaded and open area represent the frequency of the first, second and third peaks or dips, respectively.
combustibles : Joss stick

4．3 検　　討

今回火災初期を念頭におき，少量の特定の可燃物を種々の条件で燃やし，その燃焼生成物を比較的狭い空間に蓄えて，主に100nm以下の粒径の個数濃度を求めた。

易動度カウンタを利用して求めた粒径はStokes径に相当するものであるが，このような間接的測定では算出上の仮定など付随する問題も当然多いものと思われる。たとえば，測定域内でも多重帯電粒子がある確率で存在すること，測定域上限以上の大きい粒子が多重帯電により易動度を増し測定域に入ってくる可能性があること[47]，RI照射による粒子生長などがまず主な誤差の原因として挙げられるだろう。前2者については電気的に平衡な状況下では理論的に補正を行なえるが，燃焼煙ではそのような状況といえず，今回イオン数密度を個数濃度としたため，60nm以上の粒子の個数濃度を大き目に評価している可能性がある。しかしながら，今回えられた20nm以下に多くの個数を持つ分布$f(d)$は，同じように間接的方法であるが，過飽和蒸気中で燃焼不可視粒子を生長させて測定した最近の報告[49]と一致している。

つぎに，粒径分布を算出するために約2pAの測定電流からWhipleの提唱した方法に基づきその特性曲線の傾斜からイオン数密度を求めた関係上，9秒の測定間隔で個数が変らないことが前提条件として必要となる。これに対して，着炎時，燃焼時間は短かく，燃焼生成物測定器の指示値から不可視粒子の個数及び粒径が急激に変化しているものと予想されるので，着炎時の過渡的な個数濃度を求めるには今回の方法は適切な方法といえないかも知れない。100nm以下の粒子の急激な生長は他にも指摘されており，今後同じ原理を利用する場合，第1電極電流を同時に測る等測定方法の改善が望まれる。

これらの問題点を考慮しながら今回の測定結果をまとめると以下のとおりである。

a) 不可視粒子の個数濃度は，初期には1又は2個の山を持ち，急速に粒子は生長し，以後線スペクトラムに近い複数の山を持ち，20nm以下の粒子の多い分布曲線を示した。山の発生しやすい粒径は可燃物，時間経過により異なるが，セルロース系可燃物では低温燃焼の場合5及び13nmに，高温燃焼では10nm以下に発生しがちであった。このように線スペクトラムに近い山を持つことは，液滴の場合，蒸気の冷却に伴なう凝縮速度が粒径に依存する粒子表面蒸発速度より大となる粒径であり，蒸気成分が異なるためにこのように粒径が異なってくるのであろうと推定される。

b) 燃焼生成物粒子において非帯電粒子の占める割合は，LaMer法による凝縮粒子のそれに比べると小さ

く，タバコの煙では0～50%と報告されている。[24-26,29] 今回RI照射の有無によりその点を確かめようとしたが，不可視粒子は可視煙にくらべ不安定で，再現性のある測定ができず，**Table 2**の最大推定個数濃度からも明確な両者の差を見出せなかった。このように帯電粒子が多かったことから，燃焼生成物粒子の粒径増加は，単純な衝突だけでなく，電気的引力及び斥力の影響をかなり受けているものと思われる。

c) 今回測定された N_+/N_- はタバコ煙の測定結果ともよく一致している。ただ，発煙初期に N_+/N_- が著るしく大きい値を示すことがしばしばあった点が注目される。すなわちこのような単極粒子の存在は，その電気的斥力から多数の不可視粒子を凝集させることなく，過渡的に空気中に浮遊させているのだろうという推測の根拠を与えている。

5. 燃焼生成物の粒径分布が煙感知器の動作に与える影響

5．1 散乱光式煙感知器の動作

火災に伴う煙の濃さは，煙粒子による光の減衰を利用して，式(1)に示す減光係数，単位距離当りの減光率などで示される。いま，Q_{EXT}を減光効率，$\overline{r_v}$を平均粒径とすると，式(1)は次のように書き直すことができる。

$$F/F_o=\exp(-\sigma\ell)=\exp(-\overline{C_{EXT}}Z_v\ell)=\exp(-Q_{EXT}\pi\overline{r_v}^2Z_v\ell) \quad (7)$$

一方，散乱光式煙感知器の光電素子へ入ってくる単位面積当りの散乱光量Iは，入射光束をI_o，1個の粒子により光電素子方向に散乱される光の単位立体角当りの強度をJ，粒子より素子までの距離をdとすると，次式のとおりになる。

$$I=I_oJZ_v/d^2 \quad (8)$$

式(4)からJは粒子断面積に比例する量であるので，上式から次式がえられる。

$$I=k\pi r_v^2Z_v \quad (9)$$

散乱光式煙感知器の黒煙に対する検知出力は同じ濃さの白煙のそれの¼であることはよく指摘されている。[9,19]

いま，白煙は水滴，黒煙はススからなるものとしてそれらに相当する1.33－0j及び1.95－0.66jの屈折率の粒子について他の研究者が理論的に計算したQ_{EXT}及びJを示すと，[50,11] **Figs. 15** 及び **16** のとおりである。**Fig. 15** は，0.65μm以下の水滴のQ_{EXT}は同じ粒径のススのそれより著るしく小さいことを示し，**Fig. 16** は，水滴の減光が散乱のみによりもたらされるのに対し，ススのそれは散乱以外に吸収も寄与しているからであるという単純な考え方では上述の感度差は説明できないことを示している。

今回の一連の粒径測定では，通常の室内に設けられた感知器の動作を論ずる場合0.1～0.35μmの最多径を持つ分布を考えればよいことを示唆するにとどまった。これをもとに上述の感度差を生じている理由を考えてみることとする。

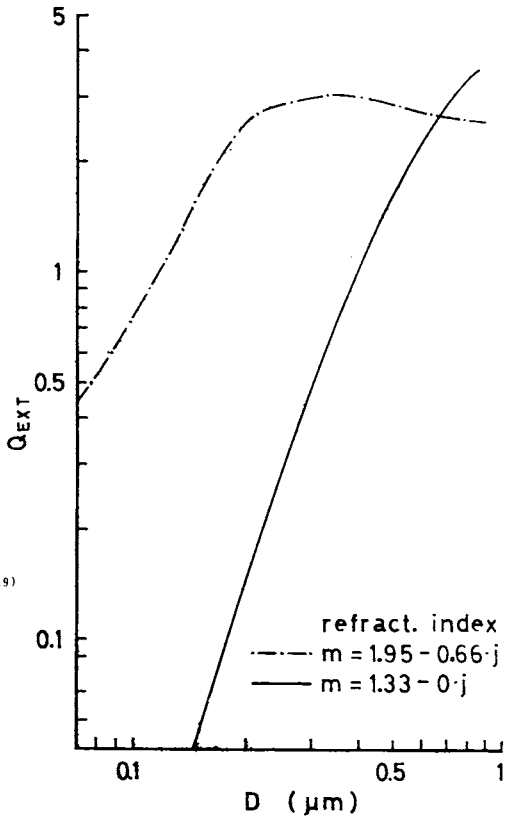


Fig. 15 Relation between efficiency factor for extinction Q_{EXT} and particle diameter (λ=0.546μm), calculated by Houton et al. (1949)and Prüssmann (1967)

いま，式(7)及び(9)の記号にw及びsを添えて白煙及び黒煙を示すと，両式から同じ煙の濃さであること及び上述の出力比を持つという条件を加味して，次の関係をうることができる。

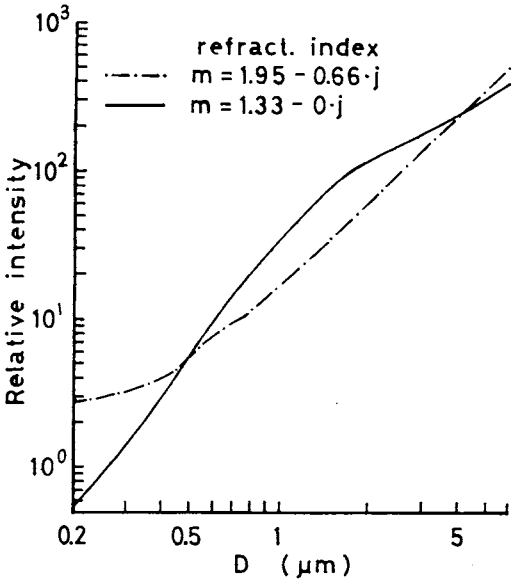


Fig. 16 Intensity of light scattered by single particle in direction between 75°and 115°

$$Q_{EXTW}\ \overline{r_{VW}}^2 Z_{VW} = Q_{EXTS}\ \overline{r_{VS}}^2 Z_{VS}$$

$$\overline{r_{VW}}^2 Z_{VW} = 4\,\overline{r_{VS}}^2 Z_{VS}$$

上の2式から

$$4\ Q_{EXTW} = Q_{EXTS} \qquad (10)$$

このような条件を満たす白煙の粒径は **Fig. 15** から0.4μm以下となり，黒煙の粒径は同じ個数濃度の場合白煙の半分であればよいことになる。しかし，**Fig. 16** に示すように，0.5μm以下の粒径領域では，粒径減少に伴う散乱光強度の低下は式(9)に示すようススの場合，ゆるやかで水滴の場合急激であるので，Q_{EXTS}/Q_{EXTW} は4より大となる必要がある。すなわち，上述の感度差は，単に白煙の粒子径が大きいということだけでなく，白煙の個数濃度も多いことに起因していると思われる。なお，低温燃焼煙は比較的薄くても幅広い粒径分布を示し，ススより大きい平均径をもつことは **3.3** で述べたとおりである。

避難通路に設けられた散乱光式感知器が通常の室内のそれより濃い煙でしばしば動作したことが報告されている。[9] 0.6μmより大きい粒子からなる煙では **Fig. 16**，又は式(7)及び(9)から白煙・黒煙を問わず，煙の濃さに応じた感知器検知出力をもつものと考えられるので，感度低下は煙を運ぶ気流速度の低下によるものと思われる。すなわち，この種感知器では外光の影響を防ぐための検知部は煙の入りにくい迷路を持っているからである。

5．2　イオン化式感知器の動作

a)　いま，単一の電離室に燃焼生成物が侵入してきた場合，平常時 i_o であった電離電流は，次式で示されるように，生成物粒子への空気イオンの付着のために平均粒子半径 $\bar{r}$ と個数濃度 Z の積に応じて，i に減少する。[13] 脚注*)

$$i/i_o = \exp(-CT\bar{r}Z) = \exp(-CT\Sigma r_n Z_n) \qquad (11)$$

上式において，C は空気イオンが燃焼生成物に付着する割合を示す係数，T は電極間を空気イオンが走行する時間である。脚注**)

実際のイオン化式感知器では，温度等による電離電流の変動を補償するために今一つの電離室が直列に接続されており，上述の電離電流減少を等価抵抗の増加として利用し，測定用電離室両端の電圧増加により警報を発する。[52]

b)　この種感知器は着炎焼燃煙に敏感で，低温燃焼煙に比較的鈍感であり，不可視粒子の差によるものと説明されてきた。[9, 19] この点を明らかにするために，イオン化式感知器の1組の電離室を測定ヘッドとする燃焼生成物測定器の指示値 ΔV は，$A_m{}^{241}$ 0.135μCiをつけた単一同軸円筒電極構造電離室における電離電流減少度 $\Delta i/i_o$ に換算した。なお，この電離室の外部電極直径は2.5cm，内部電極のそれは0.25cm，電極長は24cm，また印加電圧は7.5Vであり，$\Delta i/i_o$ と $\bar{r}Z$ の関係は式(11)から計算できる。[53]

Fig. 17 は，沪紙500℃の燃焼煙の測定例について，ΔV より算出した $\bar{r}Z$，易動度カウンタによる5～100nmの不可視粒子の平均粒径 $\bar{r}_i$ と粒子個数濃度 Z_i の積 $\bar{r}_i Z_i$，式(7)で $\bar{r}_v = 0.1\mu$m と仮定することにより減光係数実測値及び **Fig. 15** に示される Q_{EXT} から求めた $\bar{r}_v Z_v$，および $(\bar{r}_i Z_i + \bar{r}_v Z_v)$ の時間的変化を示している。

Fig. 18 は沪紙の300℃の燃焼煙及び木材煙の測定例から $\Delta i/i_o$ が種々の値をとったとき $\bar{r}_i Z_i$ がどの程度で

*いま，空気イオン数密度 n のとき燃焼生成物に付着して微小時間 dt に dn 減ると $dn/dt = \beta n$ であり，これを解くと，$n/n_o = i/i_o = \exp(-\beta T)$ となる。イオンの消滅常数 β は気象の分野の付着係数 η で示すと $\beta = \eta Z$ となる。Bricardによれば $\eta = C\bar{r}$ であり[51] C は常数で0.31cm²/sとされている。

**イオン走行時間 T は半径 R_1 及び R_2 の同軸円筒電離室では次式のとおりである。
$T = \ell n(R_1/R_2)\cdot(R_1^2 - R_2^2)/2\omega V$；$\omega$ は空気イオンの易動度，V は印加電圧である。

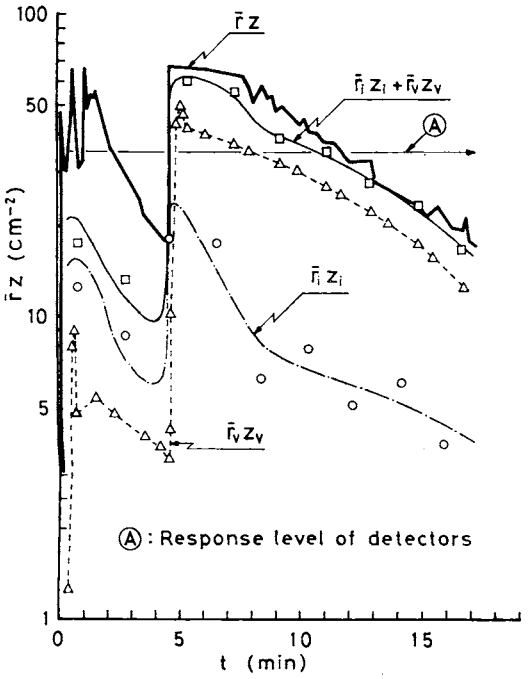


Fig. 17 Variation of $\bar{r}Z$ with time t
burning condition: filter paper – 500°C
$\bar{r}Z$: Calculated from the value, ΔV of combustion products analyser
$\bar{r}_i Z_i$: Obtained by the measurement of invisible particles between 5 nm and 100nm in diameter
$\bar{r}_v Z_v$: Estimated from the value of smoke density, assuming $\bar{r}_v$=0.1 μm

あったかを示す。図(a)に△印で示す測定例では$\bar{r}_v$ ≒ 0.2μmと仮定して求めた（$\bar{r}_i Z_i + \bar{r}_v Z_v$）は，**Fig. 17** 同様，発煙初期を除き$\Delta i / i_0$で定まる$\bar{r}Z$とよく一致していた。発煙初期にみられる両者の不一致の理由として，非帯電粒子の存在やZ_iの不正確さも考えられるが，$\bar{r}_v$を一定としたためとするのが妥当のように思われる。すなわち，発煙初期には$\bar{r}_v$はまだ小さく，このような小さい$\bar{r}_v$は上述の不一致を少なくすることができるからである。

Fig. 18には3～50nmの粒子の半径・個数濃度積を併せて示しているが，個数濃度が粒径及び粒径範囲の減少を補うほど増加していないために，$\bar{r}Z$にあまり寄与していない。着炎燃焼の場合にも3～50nmの個数濃度は同様な傾向を示すので，イオン化式感知器の動作に寄与している不可視粒子は50nm以上のものと考えてよいものと思われる。

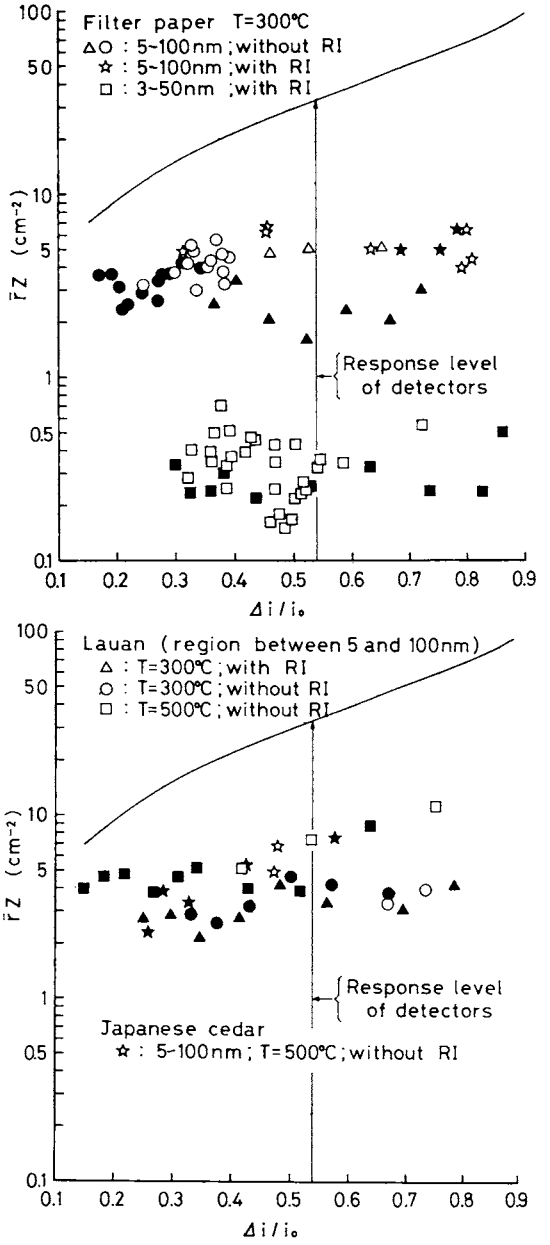


Fig. 18 Decrease of ionic current $\Delta i/i_0$ and $\bar{r}Z$
curve: $\bar{r}Z$ calculated from $\Delta i/i_0$,
open symbols : $\bar{r}_i Z_i$ obtained by the measurement for fresh smoke, and,
solid symbols : $\bar{r}_i Z_i$ obtained by the measurement for aged smoke

c) イオン化式感知器の検知出力と煙の濃さは比例関係になく，新鮮な煙と老化した煙では異なるのでル

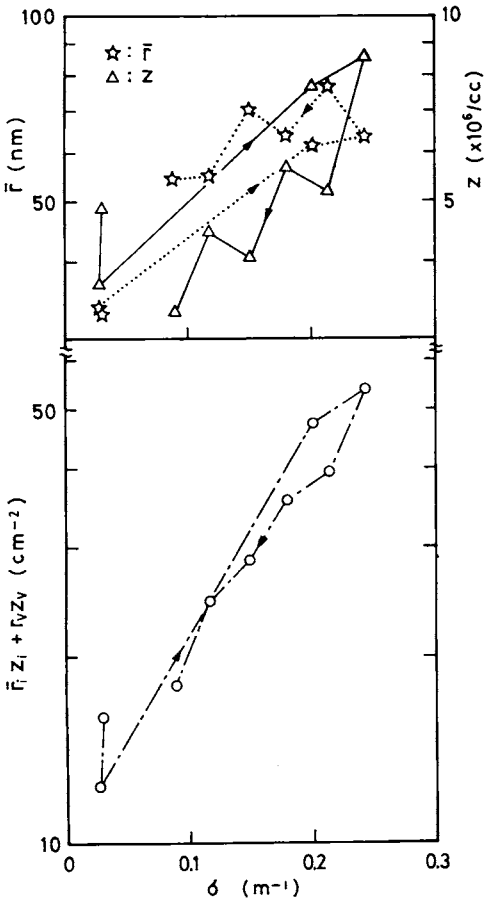


Fig. 19 Extinction coefficient σ versus mean radius r, total number concentration Z and their products rZ more than 5 nm in diameter (Rearrangement of Fig. 17)

ープ状ないしは8の字状の曲線で示されると報告されている[9,54] **Fig. 19** は **Fig. 17** の結果を再整理したものであり，余り明確でないがループ状の$\bar{r}Z$と減光係数の関係を示している。図から同じ濃さの煙でも発煙時と減衰時では$\bar{r}$及びZともに異なることがわかる。

Figs. 17 及び **18** から，標準的なイオン化式感知器が動作する時点で不可視粒子が電離電流の減少に寄与する割合は，沪紙の新鮮な燃焼煙では2割内外，着炎燃焼では完全，黒煙，灰白煙により異なり4～10割であるが，おおざっぱに7割，それに対し老化した煙ではそれぞれ1割以下及び2割内外であり，残りは可視粒子によるものとなろう。

d) 長時間立ちこめた煙や廊下，階段等長い距離を移動してきた燃焼生成物に対してイオン化式感知器が動作する煙の濃さはかなり大きくなることが報告されている。[9,52] その理由として，上述の不可視粒子$\bar{r}Z$へ寄与する割合の低下だけでなく，可視粒子のそれも同時に低下することが挙げられる。すなわち，可視煙の測定結果からこの種煙の最多径，従って平均径が増加することが示されており，式(7)から明らかなように同じ濃さでもZ_vは急減し，$\bar{r}_vZ_v$の$\bar{r}Z$へ寄与する割合を低下させるからである。

e) イオン化式感知器が低温燃焼煙及び木材の着炎燃焼煙に対しあまり敏感ではないことも，程度に差はあるが，d)と同様$\bar{r}_iZ_i$が小さいこと，及び$\bar{r}_vZ_v$の減少から説明できるだろう。

f) イオン化式が着炎直後に過渡的に大きな検知出力を示すことが今までに報告されているが，[3,9] これは **4.3** に述べたように同符号の帯電粒子雲の存在を認めることにより理解でき，単極粒子の存在は外部電極が正である感知器と負である感知器とでは，動作したときの煙の濃さがしばしば異なることからも裏付けられるだろう。

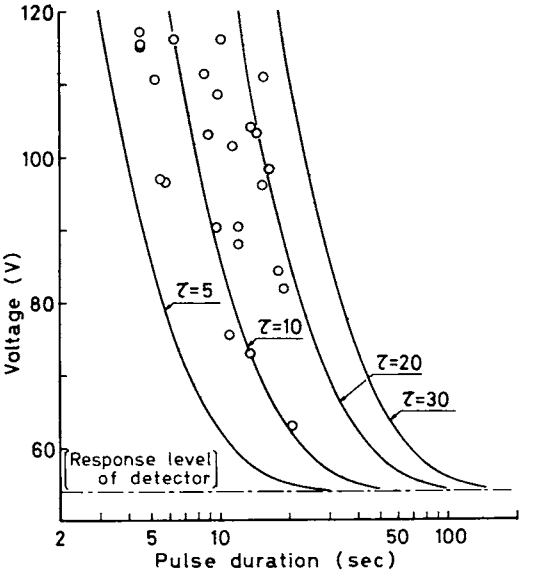


Fig. 20 Transient increase of detecting output of combustion products analyser replaced with pulse
circles: values observed in actual small rooms
curves: threshold value which can protect from false alarm by the addition of electric time-delay circuit with time constant τ(s)

このような過渡的な粒子雲による誤報が小部屋において時折発生し，燃焼生成物測定器によるΔVの測定が行なわれている。いま，測定器のヘッドが7秒の時定数を持つ単一のCR時定数回路と仮定して，感知器周囲におけるΔVの真値及び継続時間を求めると，測定値は，**Fig. 20**で丸で示すようなパルス的現象に置換できる。図には，代表的な感度を持つイオン化式感知器において過渡的な出力増加による誤報を免れることができる遅延回路の時定数を示しているが，20秒程度の時定数を持たすことができれば大部分のイオン化式感知器の誤報を防ぐことができよう。

以上，可視煙粒子は0.4μm以下の粒径と考えると通常の部屋に設けられた感知器の動作をよく説明でき，また不可視粒子の測定結果もイオン化式感知器の動作をかなりよく説明できることを示した。

今回測定されなかった0.1～0.3μmの粒径の粒子及び過渡的な不可視粒子の挙動が将来明らかにされれば，煙感知器の動作をよりよく説明できるものと考えられる。

終りにこの研究の実施に当り，その機会と貴重な助言を与えられた中田金市前所長を始め研究所員に，またイオン易動度測定器について助言をいただいた気象研究所三崎方郎高層物理研究部第一研究室長及びその製作を担当された当所滝島太吉氏に心から謝意を表する。

引　用　文　献

1) A. Muller: *VFDB Zeitschrift* **15** 8 (1966)
2) H. Luck, R. Portscht: *VFDB Zeitschrift* **17** 37 (1968)
3) P. Dubivsy: Report on research program of combustion products detectors, Underwriters' Laboratories, Inc., File **RA-91** (May 1968)
4) M.J. O'Dogherty, R.A. Young and A, Lange: *Fire Research Note* No. 686 (1968)
5) M.J. O'Dogherty, R.A. Young and A. Lange: *Fire Research Note* No. 780 (1969)
6) M.J. O'Dogherty: *Fire Research Note* No. 793 (1969)
7) E.F. O'Sullivan, R.L. Sumner, B.K. Ghosh and P.G. Smith: *Fire Research Note* No. 1973
8) 渡辺彰夫，古戸義雄：照明学会火災報知委。報資 410(1967)
9) 渡辺彰夫，竹元昭夫：日本火災学会論文集 **21** 39 (1972)
10) A Scheidweiler: *Staub-Reinhalt. Luft* **32** 447 (1972)
11) A. Prüssmann: *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen* No. 1801 (1967)
12) R. Portscht: *Staub-Reinhalt. Luft* **32** 7 1 (1972)
13) D. Hasenclever, H. Chr. Siegmann: *Staub* **20** 212 (1960)
14) W. Coenen: *Staub* **23** 119 (1963)
15) W. Coenen: *Staub* **24** 350 (1964)
16) V. Mohnen, H. Chr. Siegmann: *Staub* **24** 256 (1964)
17) J. P. Hosemann: Über Verfahren zur Bestimmung der Korngrossenverteilung hochkonzentrierter Polydispersionen von dielektrischen Mie-Partkeln, Doctor thesis (1970)
18) J.P. Hosemann: Tagungebericht zum 6. intern. Vortragsseminar über Probleme der automatischen Brandentdeckung p.239 (1972)
19) Underwriters' Laboratories, Inc.: Standard for smoke detectors, **UL 168** (1968)
20) Underwriters' Laboratories, Inc.: The requirements for combustion products type detectors (1971)
21) Prüfmethoden für automatische Brandmeldeanlagen: IENT Technische Hochschule Aachen (1969)
22) 火災報知設備に係る技術上の規格を定める省令：自治省令第4号 (1969)
23) W.W. Foster: *Brit. J. Appl. Phys.* **10** 416 (1959)
24) J.C. Holmes, J.E. Hardcastle: *Tob. Sci.* **III** 148 (1959)
25) 能登久：応物 **3** 283 (1934)
26) 佐野，熊谷，阪田：日本化学雑誌 **74** 664 (1953)
27) H.S. Patterson, R. Whytlaw-Gray: *Proc. Roy. Soc. London* **A 113** 302 (1926)
28) T. Jin: *Report of Fire Research Institute of Japan* No. 33 31 (1971)
29) J.M. Dalla Valle, C. Orr, Jr. and B.L. Hinkle: *Brit. J. Appl. Phys. Suppl.* **3** 198 (1954)
30) J. Bricard: *Geofis. Pur. Appl.* **51** 237 (1962)
31) G.T. O'Konski, G.T. Doyle: *Anal. Chem.* **27** 694 (1955)
32) H. Quenzel: *Appl. Optics* **8** 165 (1969)
33) J.F. Pisani, G.H. Thomson: *J. Phys. E Sci. Instrum.* **4** 359 (1971)
34) C. Junge: *J. Meteorology* **12** 13 (1955)
35) 伊沢正夫：タバコの煙に関する綜説，日本専

売公社 (1961)
36) H.L. Green, W.R. Lane: Particulate clouds: E. & F. N. Spon Ltd (New Fetter Lane) 1964
37) G. Purt: 4. Internationale Brandschutz Seminar (Zurich), Thema 1 p.85 (1973)
38) 鈴木弘昭：有機材料の火災性状の解析とその特性化, 東京理科大学学位論文 (1971)
39) 神忠久：日本建築学会論文報告集 No. 204 47 (1973)
40) J.P. Stone, R.N. Hazlett, J.E. Johnson and H.W. Carhart: *J. of Fire and Flammability* 4 42 (1973)
41) 斉藤文春：昭和45年度燃焼性委員会報告書, 第1章, 日本科学防火協会 (1971)
42) H. Israel: *Gerland Beitr. Geophys.* **31** 173 (1931)
43) M. Misaki: *Pap. Met. Geophys., Tokyo* **1** 313 (1950)
44) M. Misaki: *Pap. Met. Geophys., Tokyo* **11** 348 (1960)
45) M. Misaki: *Pap. Met. Geophys., Tokyo* **12** 247 & 261 (1961)
46) E.C. Whiple, Jr.: *J. Geophys. Res.* **65** 3679 (1960)
47) M. Misaki: *J. Geophys. Res.* **65** 3309 (1964)
48) C. Yunge: Air chemistry and radioactivity. International Geophysics series, Vol. 4, Academic Press (New York) 1963
49) F.W. Van Luik, Jr.: The 77th NFPA Annual Meeting. Fire Research session (1973)
50) H.G. Houton, W.R. Chalker: *JOSA* 39 955 (1949)
51) J. Bricard: *J. Geophys. Res.* **54** 39 (1949)
52) E. Meili: Bulletine of the *Swiss Electrotechnical Association*, 43 (No. 23) 1952
53) A. Scheidweiler: Private communication on ionisation chamber for aerosol measurement (May 1970)
54) V. Aschoff, J.P. Hosemann: Private communication on the smoke detector test (May 1970)

The Particle Size Distributions of Combution Products and Their Effects on the Response of Smoke Detectors

(Abstract)

Akio Watanabe and Akio Takemoto

(Received June 15, 1974)

The particle size distributions of combustion products have been studied in order to elucidate the response of smoke detectors.

Combustion products are generated by heating thin combustible specimen of 0.5 g or 1 g at a constant temperature or rate of temperature-rise, and are collected into a chamber. The particle sizes are obtained by sedimentation method and light scattering method for visible smoke particles and with an ion mobility counter for invisible particles.

The modal diameters of particles on the distribution curves obtained by the measurement of the falling velocities of particles are from 0.6 μm and 1.0 μm. The numbers of electrons on particles are estimated from the electric field necessary for balancing a particle between electrodes, and the mean specific gravities of particles are calculated to be from 0.95 to 1.15.

The particle size distributions are also obtained with an aerosol counter measuring the intensity of light scattered by single particle in the direction of 90°. When smoke is diluted by a factor of 10, the size distribution curves are approximated by Junge's formula in the instant of smoke generation, by normal or lognormal distribution in the state where smoke density is increasing, and by lognormal distribution in the state smoke is disappearing. The median diameter of particles increases with smoke density, and the difference of the authors' results on growth of the particle diameter from Holmes's ones may be ascribed to some differences between the both measuring methods. The particle size distributions obtained at smaller dilution ratio may correspond to such a state as smoke hangs over a room for many minutes or moves over long distance through escape routes, and will be roughly approximated by lognormal distribution with geometric standard deviation of 1.4.

When smoke is diluted by a large quantity of clean air until the particle size distribution does not change, the modal diameters of various smoke obtained with the counter have fallen to 0.3 μm or less. Such modal diameters are likely to be a true diameter for thin smoke or for smoke at the time of smoke generation, at least. The dense smoke will result not only from the increase of number concentration but from the growth of particle size, especially for smoke obtained by heating cellulosic materials at low temperature.

Ion mobility distributions are determined with an ion mobility counter which is a cylindrical condenser with an inner electrode subdivided into two parts, and converted into size distributions. In most cases of experiments, alpha-ray has been radiated for the purpose of charging neutral particles. The method used is not suitable for such a state as invisible particles grow rapidly, since

it is effective under the condition that the number concentration does not change for 9 seconds. The size distribution curves have 1 or 2 peaks initially and thereafter plural peaks in the region between 3 nm and 200 nm in particle diameter. These peaks are likely to appear at particular diameters. The total number concentration of particles in the region between 5 nm and 100 nm are estimated to be 5×10^6/cc or more for flaming combustion and 2×10^6/cc for smouldering condition. They are about 1/2 of the above-mentioned values in the region between 3 nm and 50 nm, though larger number concentrations per unit diameter width are observed in the region below 20 nm. The ratio of number of positive-charged particles to that of negative-charged particles, N_+/N_-, are estimated to be more than 1 in the region between 5 nm and 100 nm and less than 1 in the region between 3 nm and 50 nm. The larger values of N_+/N_- are frequently obtained before the appearance of visible smoke particles, and the existence of unipolar particles suggests the large amount of invisible particles in the rising stream.

Effect of aerosol size distribution on the response of smoke detectors is also discussed from the results obtained. The detecting output of scattering type detectors to black smoke is about 1/4 of that to white smoke perhaps due to the difference of intensity of light scattered by single particle and of number concentration. When a typical ionisation chamber type detector gives alarm-signal against fresh smoke generated by burning filter paper, the ratio at which invisible particles contribute to the decrease of ionic current, is 40% or more for flaming combustion and 20% for smouldering, and in case of aged smoke, 20% and less than 10%, respectively. The particles less than 50 nm in diameter do not contribute so much to the response of ionisation chamber type detectors.

酢酸水溶液の燃焼性

中川　登・石田保晴*

(昭和49年6月15日受理)

1．緒　言

可燃性液体の燃焼性については危険性評価等のためいろいろ試験されているが，水溶性可燃液体の水溶液についての測定値は少ない。特に沸点が水より少し高い可燃性液体の水溶液では燃焼性に水蒸気の影響が大きくあらわれると予想され，これの燃焼性は可燃性液体の火災，爆発の危険性のほか消火方法の面からも興味がある。このような液体として酢酸を選び，その水溶液の燃焼性を引火点と爆発限界より研究し，燃焼性の弱い液体の危険性を考慮してみた。

2．酢酸水溶液の引火点

酢酸は市販特級品を，水は蒸溜水を使用し，それぞれの所定量を上皿天秤ではかり，三角フラスコでよく混合して各種濃度の水溶液を調合した。これら溶液について昇温法による密閉式および開放式引火点と，定温法による引火点を測定した。

2．1．密閉式引火点

密閉式引火点はタグ密閉式引火点試験器を用い，JISの規準[1]に準じて試験した。その結果，酢酸水溶液では酢酸濃度がうすくなるにつれ引火点も上昇し，酢酸濃度が重量比で80%以上では引火点は認められたが，75%以下になると引火は認められなかった。濃度と引火点の関係は**Fig. 1**の曲線aで示す。

2．2．開放式引火点

開放式引火点はクリーブランド引火点試験器を用い，

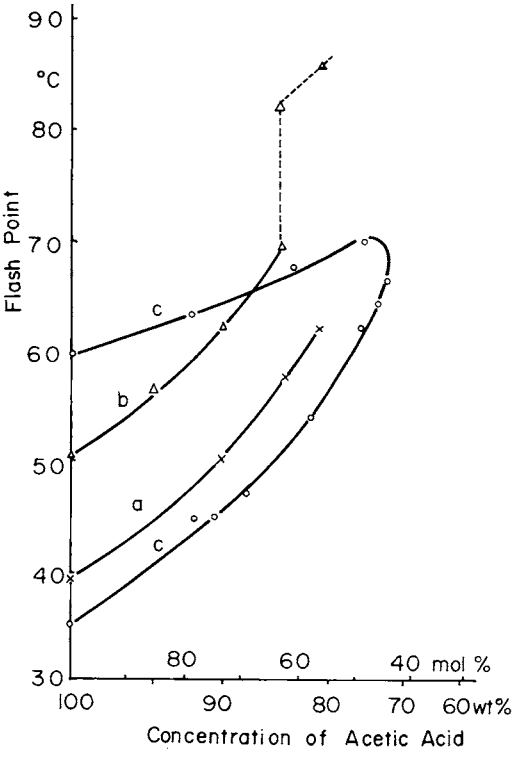


Fig. 1 Flash points of aqueous solutions of acetic acid measured
a by Tag closed cup
b by Cleveland open cup
c by constant temperatures method[3]

* 堺市高石市消防組合消防本部

JISの規準[2]に準じて試験した。その結果，酢酸水溶液は酢酸濃度が90%以上では液面全体に引火し，明らかな引火が認められたが，85%以下では炎が液面全体に拡がるのは認められなかった。

85%酢酸水溶液の開放式引火点を試験する場合，液温が69℃になると試験炎を試験器のカップ端に近づけた時，その附近のみの液面で一瞬軽く引火するのが認められ，液温が上昇するにつれ引火した炎の大きさは段々大きくなる。しかし80℃になるとこの炎はかえって小さくなり，試験炎をカップ上で移動させても炎が少し大きくなるだけであった。液温が更に上昇するとこの炎は再び大きくなるが，その炎は液面をはなれて上方に浮いた状態であった。液温が104℃を越えて沸騰状態になると炎は液面をはなれた上方でカップ上全体に拡がった。

80%水溶液では液温が86℃前後になると試験炎が液面上を通るとき炎の大きくなるのが認められ，液温が上昇するにつれこの炎も大きくなった。102℃前後で液の沸騰が始まると炎はカップ上全体で見られるようになったが，炎は常に液面からはなれていた。

酢酸水溶液の開放式引火点と液の濃度との関係を**Fig. 1**曲線bに示す。この曲線の実線部分は液面上に引火するのが認められた温度を，点線部分は液面をはなれた上方で試験炎が大きくなった温度を示す。これよりみると実線部分は密閉式引火点より約10度高くかつ平行しているが，点線部分は実線部分より更に高くなっており，実線部分とは別の現象と考えられる。

2．3．定温式引火点

定温式引火点とは液相と気相とが平衡に達した状態で試験した引火点で，これを測定するため，Jonesら[3]が高沸点炭化水素の爆発範囲を測定する際使用した方法を用いた。爆発筒は直径3cm，長さ27cmの硬質ガラス製で，下端には蛇管をつないで一定温度にした空気を送り，上端には空気ぬきの小孔をあけたアクリル板で蓋をした。筒底部には約3cmの厚さに試料を入れ，多くの小さいガラス球を沈めて底から供給する空気と液体との接触をよくした。装置全体を±0.1℃以内に保つたプロピレングリコール浴中に入れた。空気は2ℓ/hの速度で20分間以上送り，その後液面上約1cmの高さに封入した白金電極間でネオントランスによりスパークを飛ばし着火させた。着火の有無はアクリル板の蓋を通して液面上の炎を観察し，或はアクリル板にあけた小孔より熱電対をさしこみ，これにつないだ記録計のふれから判断した。試料温度は恒温槽の温度とし，1／10度目盛の水銀温度計で測定した。各濃度の試料毎に試験開始前と終了後に試料の一部をとり，水酸化ナトリウムで滴定して液の濃度に変化のないことを確めた。この方法により下部引火点のみでなく上部引火点も測定した。この結果を**Fig. 1**曲線cに示す。

3．酢酸蒸気－水蒸気－空気系の爆発限界

酢酸蒸気－水蒸気－空気の三成分系の爆発限界は各濃度の酢酸水溶液の定温式引火点と，その時の液体と平衡状態にある気相の成分から求める方法と，三つの成分を混合し着火試験する方法により求めた。

3．1　定温式引火点より求めた爆発限界

定温式引火点より爆発限界を求めるには，各濃度の酢酸水溶液とそれぞれの引火点において平衡状態にある気相の蒸気圧及びその時の酢酸蒸気と水蒸気の成分比を知る必要がある。しかし減圧下における酢酸－水系の気液平衡の測定値は極めて少ないので，既発表のデータ[4]から内挿法により任意の濃度および温度の溶液と平衡状態にある気相の成分を求めた。このようにして求めた爆発限界を**Fig. 2**の曲線aに示す。この図は三成分の比を示す三角図の一部を拡大したもので，数字は酢酸蒸気および水蒸気のモル比を百分率で示し

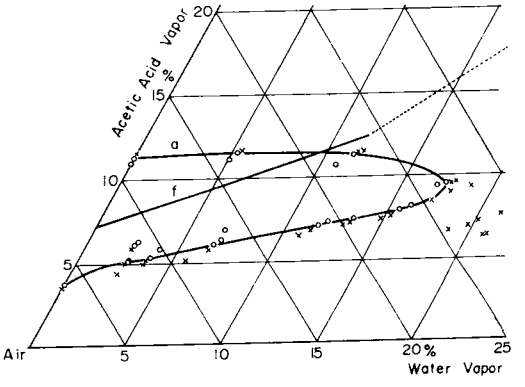


Fig. 2 Explosive limits of acetic acid vapor–water vapor–air mixture obtained from the flash points measured by constant temperatures method.[3] Curve f represents the variation of gas phase composition in equilibrium with aqueous solutions of acetic acid at their open flash points.

てあり，残りは成分は空気である。

3．2　混合法による爆発限界

酢酸も水も蒸気圧が低いため，各成分気体を混合して爆発限界を測定するには装置全体を加熱する必要がある。このため直径5cm，長さ15cmの短い爆発筒を使用した[5]。酢酸および水はコック付きの容器に入れ，液体中にとけた空気を完全にぬいてからすり合せにより装置本体につないだ。装置全体は高さ，巾，奥行きが夫々50cmで，温度を80～85℃に保つた空気循環式恒温槽に入れ，真空系に接続した。爆発筒の上端は厚さ5mmのアルミニウム板で蓋をし，全体を真空にしてから酢酸蒸気および水蒸気を入れ，それぞれの量を装置にとりつけた水銀マノメータにより測定した。最後に空気を入れて全体を大気圧にするとともに，この時の空気の流れにより爆発筒内の混合気体を攪拌した。その後爆発筒の下端にとりつけたコックを閉じ，筒の下部に封じこんだ白金電極間にスパークを飛ばし着火させた。着火の有無はアルミニウム蓋の飛散により判断した。この方法で得た爆発限界を**Fig3.** に示す。

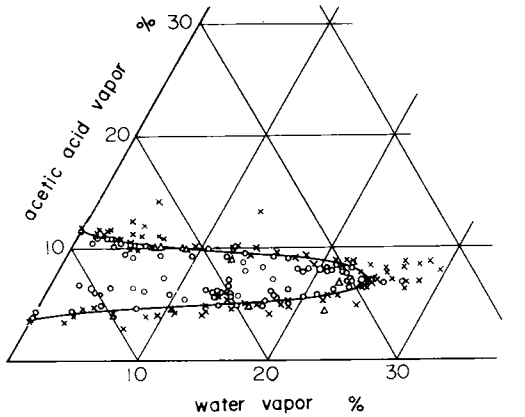


Fig. 3 Explosive limits of acetic acid vapor–water vapor–air mixtures obtained by mixing the three component gases.

4．考　察

4．1．爆発限界の文献値との比較

酢酸の爆発限界の測定例は少く，空気中のものが若干あるにすぎない。[6] それによると下限は4.05[7]～5.4[8]%，上限は16[9]～17[8]%である。今回測定した空気中における酢酸蒸気の爆発限界は，定温式引火点法では下限3.7%，上限11.4%，混合法では3.9%および11.8%であり，平均値としては下限は3.8%，上限は11.6%となる。この値は通常採用されている下限5.4%，上限16%[9,10] という値に比べるとかなり低い。

酢酸の密閉式引火点の文献値[10]は40℃で今回の測定値39.5℃とほぼ一致している。40℃における酢酸の蒸気圧は34.8Torrで，これは大気圧の空気中では4.5%に相当する。また一般に密閉式引火点における飽和蒸気圧は爆発限界より少し大きくなる傾向があるから，今回の測定値3.8%が合理的で，通常の文献値5.4%は高すぎ，むしろ古い値4.05%に近い。また上限界の値も今回の測定値よりかなり低い。これらの差は後で論ずるよう酢酸蒸気が二量体を生成することによって説明されよう。

4．2．二つの方法によって得た爆発限界曲線の比較

二つの測定法によつた爆発限界曲線を比較するため **Fig. 4** にまとめて示した。曲線aは定温式引火点より求めたもので，曲線bは混合法により得たものである。これによると両者にはかなりの差が認められる。これの原因として次のようなことが考えられる。

(1)　定温式引火点法における気相と液相の平衡のおくれ

酢酸蒸気と空気のみの混合気体の場合，二つの方法による爆発限界は上限，下限とも略同じで，むしろ定温式引火点法による方が上限，下限とも少し低いから，この方法では気相と液相は概ね平衡に達していると思われる。従つて酢酸に水が若干含まれても平衡に達するのが著るしくおくれる可能性は少ないであろう。

(2)　二量体の生成

酢酸蒸気は二分子が会合して二量体($(CH_3COOH)_2$)を作ることはよく知られている。このため酢酸蒸気と水蒸気の混合気体では，酢酸単量体(CH_3COOH)と水のモル比(以下単にモル比と書くことにする)は容積比と同じではなくなる。**Fig. 4** の曲線aはモル比から求めたものであり，bは容積比から求めたものである。そこでモル比から求めたものを容積比に換算してみた。**Fig. 4** のC_1点はLandoltの表[11]から80,09℃における96%酢酸水溶液と平衡にある気相の成分を圧力比(容積比)で示し，C^1は同じ気相において空気を一定として酢酸と水をモル比でわけたものである。同様にC_2, C_2' は42

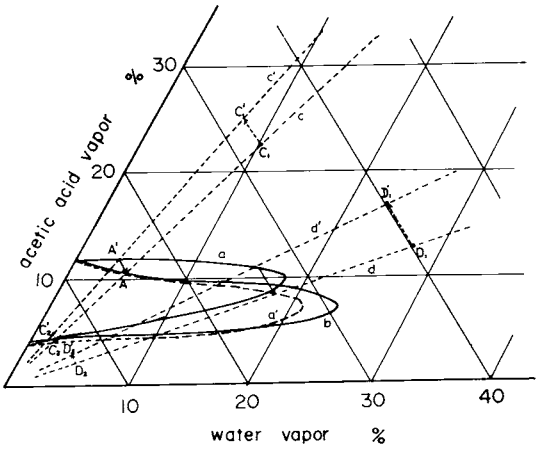


Fig. 4 Comparison of explosive limit curves obtained by two methods.

a: explosive limit curve obtained from the flash points measured by constant temperatures method.

a': corrected limit curve by means of dimer formation of acetic acid vapor from curve a.

b: explosive limit curve measured by mixing the three component gases.

c,c',d,d': variations of gas phase composition in equilibrium with aqueous solutions of acetic acid. c, c' acetic acid 96%, d, d' acetic acid 80%. Prime represents the gas phase compositions by mole fraction with the same air concentrations as volume fractions.

℃における96%水溶液, D_1, D'_1, D_2, D'_2はそれぞれ80℃および42℃における80%水溶液と平衡にある気相の成分を容積比およびモル比で示したものである。線c，c'は各温度において96%酢酸水溶液と平衡にある気相成分を容積比とモル比で示したものであり，d，d'は80%水溶液に対するものである。これよりみれば爆発限界曲線aとc'の交点A'_1を空気濃度を同じにしてc迄移動させた点A_1は混合法による爆発限界曲線bとほぼ一致する。同様にして限界曲線aを圧力比で示せば曲線a'となり，形はbと非常に以たものとなる。しかしa'で示される爆発範囲は水蒸気が多くなると若干狭くなっている。

定温引火点法で求めた爆発限界の値が混合法で測定したものより僅かではあるが低いのは，定温引火点法の方が若干測定温度が低く，このため酢酸蒸気中の二量体の割合が多く，見掛け上酢酸のモル数が多くなっている為と考えられる。また文献値の爆発限界が上限下限とも今回の測定値より約1.4倍大きいのは測定温度が高くて二量体の生成割合が少なくなっているためであろう。また酢酸のように蒸気中で会合分子を作りやすい物質の爆発限界は温度により大きく変ると予想される。

(3) 爆発筒の形状による差

爆発筒は直径が大きい程，長さが短い程測定した爆発限界は広くなる傾向のあることはよく知られている。炭化水素系気体の場合は直径25mm以上あれば太さの効果は小さいが，**Fig. 4**のa'の爆発限界がb よりも若干狭いのは，水蒸気等不活性気体が多くなるとこのような効果が大きく現われてくるためとも考えられよう。

4．3 他の可燃性ガスまたは蒸気の爆発範囲との比較

酢酸水溶液は濃度が80%よりうすくなると開放式および密閉式引火点が認められなくなり不燃性となるが，このことから酢酸蒸気－水蒸気－空気混合気体の爆発範囲も狭いと考えられた。しかしこの混合気体を不燃化するに必要な水蒸気の濃度は最低32%で，他の可燃性ガスや蒸気に比べ特に少ないとは考えられない。ただし水蒸気を含む三成分系混合気体の爆発範囲の測定値は少ないので，この値を窒素および二酸化炭素を含む系での測定値のほぼ中間にあると考えた。酢酸水溶液がわずかの水で不燃性となるのは水の蒸発速度が酢酸に比べて大きく，気相成分は水蒸気が多くなり不燃範囲にはいりやすいためである。従つて酢酸火災に対する水蒸気による消火は特に有効とはならないであろう。

4．4 開放式引火点と爆発限界

酢酸水溶液の濃度を変化させた時，それぞれの開放式引火点においてこれらの液体と平衡状態にある気相成分の変化を**Fig. 2**の曲線fに示す。これによると酢酸濃度が85%以上の水溶液では平衡状態にある気相成分は概ね爆発限界内にあるが，80%よりうすくなると上限界を越えてしまう。この時が開放式引火点試験において液面上に引火するのと，液面からはなれて炎が見られる境界に相当する。炎が液面からはなれて燃えるのは，この場所では液面から蒸発した蒸気が空気中に拡散してややうすくなり爆発限界内の組成になるが，液面近くでは上限を越える為もえなくなるからであろう。また開放式引火点以下の温度でも，その状態の液と平衡にある蒸気組成が爆発限界内にありながら着火

しないのは，この蒸気が上方に拡散してうすくなり，試験炎の通る高さでは爆発下限界の濃度に達しないためであろう。

以上のことから開放式引火試験において引火の有無を判断する基準として，液面に接して炎がみられる場合のみを引火とし，液面からはなれた上方でしか炎がみられない場合は引火と認めないのが合理的と思われる。

5．まとめ

酢酸水溶液の各種引火点と，酢酸蒸気－水蒸気－空気系の爆発限度を測定し，次の結論を得た。

空気中の酢酸蒸気の爆発限度は下限3.8%，上限11.6%であった。この値は通常採用されている値よりもかなり低い。

三成分系の爆発限界は，定温式引火点より求めたものと三成分を混合して測定したものでかなりの差があったが，これは酢酸蒸気が二量体を作ることで説明できる。また空気中の酢酸の爆発限度が文献値と異ることも二量体の生成により説明される。

開放式引火点試験においては，液面上に着火する時のみを引火と認めるべきで，液面をはなれた上方で燃焼するのは引火としないのが合理的であろう。

最後に酢酸－水混合物の蒸気圧と気液平衡の少いデータから，濃度，温度における蒸気組成を計算し，さらに実験等にも応援して頂いた佐藤公雄氏に感謝する。

引　用　文　献

(1) JIS K 2539(1969)
(2) JIS K 2274(1962)
(3) G. W. Jones: Proceeding of the Second Symposium on Combustion, p248(1937), The Combustion Institute, Pittsburg.
(4) T. Ito, F, Yoshida：J. Chem. Eng. Data, 8, 315(1963)
(5) 北川徹三，沼野雄志：工化，60, 132(1957)，北川徹三：化学安全工学(1969) 日刊工業新聞社
(6) 柳生昭三：安全工学，5，302(1966)
(7) H. Le Chatelier and O. Boudouard:Bull. Soc. Chim. 19, 483(1898)
(8) K. Nabert and G. Schön：Sicherheits Technischen Kenzahlen Brennbarer Gase und Dämpfe. 2 Aufl. (1963) Physikalisch Technischen Bundesanstalt
(9) National Fire Codes. vol 1 (1968－69) N.F.P.A.
(10) 日本化学会，防災指針 vol VI (1968) 丸善
(11) Landolt and Börnstein：Zahlenwerte und Funktionen Bd. II－2 (1960), Springer.

Flammability Characteristics of Aqueous Solutions of Acetic Acid

(Abstract)

by Susumu Nakagawa and Yasuharu Ishida

(Received June 15, 1974)

Flash points of aqueous solutions of acetic acid and explosive limits of acetic acid vapor–water vapor–air mixtures were measured. Results were shown in Fig. 1, Fig. 2 and Fig. 3.

The lower explosive limit of acetic acid in air was obtained as 3.8%, and the upper limit as 11.6%, both values were noticeably lower than those given in literatures.

The explosive limit curve obtained with the three-component system was apparently different from that deduced from the flash point data. In concern with this difference, and also the difference between the authors' explosive limit values of acetic acid vapor in air and those given in literatures, an elucidative discussion was made on the basis of dimer formation in acetic acid vapor.

From the relation between the explosive limits and the behavior of the flames at the open flash testing, it might be proposed that at the open flash point, a flame should appear just on the liquid surface, and when it appears far above the liquid surface, it should not be defined as a flash point.

消防研究所報告

通巻 38 号

昭和49年9月30日発行

編集
発行　自治省　消防庁　消防研究所

東京都三鷹市中原3丁目14番1号
電　話（0422）44-8331（代表）