

# 多成分系液体燃料の蒸発特性と着火危険性に関する研究

2010年3月

岡本勝弘

## 摘要

自動車ガソリンは、常温における蒸気圧が高いことから、引火し易いだけでなく、大量の蒸気を放出するという特徴があるため、自動車ガソリンが放火を目的に床面に散布されたケースのように、液体燃料が広範囲に拡散した状況下においては、床面に散布した液体燃料の燃焼による火災危険性だけでなく、液体燃料が蒸発することによって周囲に形成される可燃性混合気の燃焼による火災・爆発危険性についても考慮する必要がある。しかし、自動車ガソリンなどの石油系液体燃料は、揮発性の異なる多種類の成分から構成される多成分系液体燃料であり、蒸発が進行するにつれて成分組成が変化し、それに伴い蒸発特性は大きく変化する。多成分系混合液体の蒸発現象における蒸発速度の変化や蒸発量については、断片的な知見が得られているが、体系的な検討はなされていない。また、散布液量や蒸発面積、つまり散布液体の液厚の大きさといった散布条件の違いによる蒸発速度の変化も解明されていない。

そこで本論文では、蒸発の進行による多成分系液体燃料の蒸発特性変化および多成分系液体燃料が種々の条件で散布された場合における蒸気の拡散挙動について検討を行い、多成分系液体燃料の蒸発拡散現象を体系的に把握し、多成分系液体燃料散布時の火災危険性を定量的に解明することを目的とした。

第2章では、床面等に散布された多成分系混合液体が蒸発した場合の蒸発特性変化を定量的に考察することを目的として、5種類の炭化水素溶媒を用いて成分組成が既知である混合液体試料を調製し、蒸発の進行による蒸気圧、蒸発速度および引火点の変化を測定した。蒸発により失われる蒸気成分の組成が活量係数を考慮した Raoult の法則に従うと仮定した多成分系混合液体の蒸発モデルを提唱し、混合液体の成分組成変化および各種蒸発特性変化を計算し、実測蒸発特性と比較した。蒸発モデルにより得られた成分組成変化を用いて計算した蒸気圧、蒸発速度および引火点の変化は、実測結果と良く一致することを確認し、本論文で提唱した蒸発モデルにより、蒸発の進行による多成分系混合液体の成分や各種蒸発特性の変化を予測可能であることを示した。

第3章では、第2章の知見を基に、散布ガソリンの危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸発特性を明らかにすることを目的として、3種類の市販自動車ガソリンを用いて蒸発の進行による蒸気圧、蒸発速度および引火点の変化を測定した。ガソリンは100種類以上の成分により構成される多成分系燃料であり、成分組成から蒸気圧変化を予測することは困難である。そこで、蒸発変性ガソリン試料の温度 - 蒸気圧特性を Clausius - Clapeyron の式に当てはめることにより、ガソリンの蒸発の進行による蒸気圧変化を明らかにした。得られたガソリンの温度 - 蒸気圧特性と蒸発実験データから、ガソリン蒸発速度は実験した範囲では液厚に依存せず、蒸発率の指数関数で表されることを明らかにした。これにより、任意の蒸発条件における時間とガソリン

蒸発量の関係式を導出し、ガソリン蒸発量は時間の対数関数で表されることを示した。さらに、蒸発率と温度と蒸気圧の関係式から、蒸発の進行によるガソリンの引火点および沸点の変化を予測する手法を提案した。

第4章では、床面等にガソリンが散布されガソリン液面が形成された場合における火災危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸気の拡散挙動を明らかにすることを目的として、種々の散布条件においてガソリン液面から蒸発・拡散するガソリン蒸気により気相に形成されるガソリン蒸気 - 空気混合気の濃度分布を測定した。第3章で得られたガソリンの蒸気圧および蒸発速度データをガソリン液面における境界条件として、ガソリン蒸発拡散モデルにより計算したガソリン蒸気濃度分布は、底面散布条件および上方散布条件で行った蒸発拡散実験の実測結果とほぼ一致することを確認した。さらに、種々の散布条件において形成されたガソリン蒸気 - 空気混合気への着火実験を行い、予測ガソリン蒸気濃度と比較することにより、液面周囲に形成されるガソリン蒸気濃度の予測手法について検証した。提唱したガソリン蒸発拡散モデルを用いて、ガソリン蒸気濃度分布を計算することにより、ガソリン蒸気濃度が燃焼範囲内となる範囲を予測できることが確認できた。

第5章では、ガソリンと灯油を混合して散布された際における火災危険性評価に必要な、市販の自動車用レギュラーガソリンと白灯油を混合した燃料を試料とした実験を行った。測定したのは、混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化と、床面に混合燃料が散布されたケースにおける液面周囲に形成される混合燃料蒸気濃度分布の時間変化である。混合燃料をガソリンと灯油の2成分系混合液体と考えて第2章の知見を基に、蒸発して失われる混合燃料蒸気中のガソリンと灯油のモル比がそれぞれの蒸気分圧の比に等しいと仮定した混合燃料の蒸発モデルを提唱し、蒸発モデルから予測される蒸発特性変化と、実測結果との比較を行うことにより、任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性変化や蒸気発生量を予測可能であることを示した。また、床面に混合燃料を散布した場合の混合燃料蒸発拡散挙動をモデル化することにより、任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発時における可燃性蒸気濃度分布を予測する手法を提唱した。さらに、混合燃料蒸気濃度分布の実測結果や混合蒸気への着火実験結果と比較を行うことにより、提唱した混合燃料蒸気濃度分布予測手法について検証し、混合燃料を床面に散布した場合における可燃性混合気の形成範囲を概ね予測できることを確認した。

以上の検討から、多成分系液体燃料の蒸発拡散現象を体系的に把握することができ、蒸発の進行による蒸発特性変化や多成分系液体燃料が任意の温度や液厚で散布されたケースにおける燃料蒸気発生量と液面付近の燃料蒸気濃度分布も予測可能となり、多成分系液体燃料散布時の火災危険性を定量的に解明することができた。これらの成果は、多成分系液体燃料が散布されたケースにおける火災危険性評価に定量的な基盤を与えるものである。

## 目次

<b>第1章 緒論</b>	<b>3</b>
1.1 諸言	3
1.2 本論文に関連する既往の研究	4
1.2.1 液体の蒸発速度に関する既往の研究	4
1.2.2 蒸発した燃料蒸気の火災危険性に関する既往の研究	7
1.3 本論文の目的と論文の構成	9
第1章の参考文献	11
<b>第2章 蒸発の進行による多成分系混合液体の蒸発特性の変化に関する検討</b>	<b>15</b>
2.1 諸言	15
2.2 実験方法	16
2.2.1 試料の調製	16
2.2.2 蒸気圧測定	16
2.2.3 蒸発速度測定	16
2.2.4 引火点測定	17
2.3 結果と考察	17
2.3.1 蒸発による成分組成変化	17
2.3.2 蒸発による蒸気圧変化	20
2.3.3 蒸発による蒸発速度変化	21
2.3.4 可燃性蒸気発生量の予測	22
2.3.5 蒸発による引火点変化	24
2.4 結言	25
第2章の参考文献	27
<b>第3章 蒸発の進行による自動車ガソリンの蒸発特性の変化に関する検討</b>	<b>45</b>
3.1 諸言	45
3.2 実験方法	45
3.2.1 試料の調製	45
3.2.2 蒸気圧測定	46
3.2.3 蒸発速度測定	46
3.2.4 引火点測定	46
3.3 結果と考察	47

3.3.1	蒸発による蒸気圧変化	47
3.3.2	蒸発による蒸発速度変化	48
3.3.3	ガソリン蒸気発生量の予測	49
3.3.4	蒸発による引火点変化	51
3.4	結言	52
	第3章の参考文献	53
<b>第4章 種々の散布条件における自動車ガソリン蒸気の拡散挙動に関する検討</b>		<b>73</b>
4.1	諸言	73
4.2	実験方法	74
4.2.1	試料の準備	74
4.2.2	ガソリン蒸発拡散実験	74
4.2.3	ガソリン蒸気着火実験	74
4.3	結果と考察	75
4.3.1	ガソリン蒸発拡散実験	75
4.3.2	ガソリン蒸発拡散挙動の予測	80
4.3.3	ガソリン蒸気着火実験	81
4.4	結言	82
	第4章の参考文献	84
<b>第5章 任意混合割合の自動車ガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性と着火危険性に関する検討</b>		<b>107</b>
5.1	諸言	107
5.2	実験方法	108
5.2.1	試料の調製	108
5.2.2	蒸気圧測定	108
5.2.3	蒸発速度測定	109
5.2.4	引火点測定	109
5.2.5	混合燃料蒸発拡散実験	109
5.2.6	混合燃料蒸気着火実験	110
5.3	結果と考察	110
5.3.1	蒸発による成分組成変化	110
5.3.2	蒸発による蒸気圧変化	111
5.3.3	蒸発による蒸発速度変化	112
5.3.4	混合燃料蒸気発生量の予測	113

5.3.5 蒸発による引火点変化	115
5.3.6 混合燃料蒸発拡散実験	116
5.3.7 混合燃料蒸気着火実験	117
5.4 結言	118
第5章の参考文献	121
<b>第6章 結論</b>	<b>151</b>
<b>公表論文等</b>	<b>157</b>
<b>記号表</b>	<b>159</b>

# 第 1 章

## 緒論

1.1 諸言	3
1.2 本論文に関連する既往の研究	4
1.2.1 液体の蒸発速度に関する既往の研究	4
1.2.2 蒸発した燃料蒸気の火災危険性に関する既往の研究	7
1.3 本論文の目的と論文の構成	9
第 1 章の参考文献	11

## 第1章 緒論

### 1.1 諸言

石油の存在は、地下から湧き出る「燃える水」として、古代から知られてきた。かつて、その用途は灯火用や暖房用に限られていたが、19世紀末にガソリン内燃機関が発明され、自動車は商業実用化されてからは、急激にその需要は増大した。その後、プラスチックや合成繊維の原料、さらにはエネルギー資源としても活用されるようになり、我々の生活に欠かせないものとなっている。

石油は、各種燃料としての用途も広く、自動車、船舶、飛行機、暖厨房など、様々な製品の燃料として使用されている。燃料は、その燃焼を正しく制御できている間は有効に活用することができるが、「燃えやすく」「発熱量が大きい」という性質により、火災発生リスクが高く、ひとたび火災が発生すると、燃焼を制御することが困難となり、重大な被害を起こすことになる。また、燃料としては、長所である「液体で流動性が高い」という特性から、漏洩が発生した場合に広範囲に拡散するため、火災被害が拡大しやすいことが懸念される。近年では、自動車ガソリンが入手しやすく、運搬が容易であることから、放火事件の可燃物として使用されるケースが増加しており<sup>1)</sup>、我々の社会生活に大きな不安を与えている。自動車ガソリンは、常温における蒸気圧が高いことから、引火し易いだけでなく、大量の蒸気を放出するという特徴がある。このため、自動車ガソリンが放火を目的に床面に散布されたケースのように、液体燃料が広範囲に拡散した状況下においては、床面に拡散した液体燃料の燃焼による火災危険性だけでなく、液体燃料が蒸発することによって時々刻々変化しながら周囲に形成される可燃性混合気の燃焼による火災・爆発危険性についても考慮する必要がある。したがって、ガソリン散布時の火災・爆発危険性の評価のためには、液体燃料の蒸発現象及び可燃性蒸気の拡散現象の定量的な理解が必要不可欠となる。

石油系液体燃料は、原油を蒸留して留出温度によって成分を分離し、成分の調整が行われることから、数多くの成分によって構成される多成分系の液体燃料である。自動車ガソリンも、蒸気圧やオクタン価が規格に適合するように成分が調整され、製品により幾分違いがあるが、一般に C4 から C8 の脂肪族炭化水素（パラフィンとナフテン）と C7 から C9 の芳香族炭化水素（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、C3-ベンゼン類）により構成される<sup>2, 3)</sup>。そのため、蒸発する際には蒸気圧の高い脂肪族炭化水素成分が優先的に蒸発することになり、蒸発が進行するにつれて成分組成の変化が起こる。単成分系については、蒸発速度や蒸発拡散挙動に関する研究は数多く行われているものの、多成分系では蒸発速度や蒸発量の時間変化についてわずかに研究が行われているのみである。多成分系混合液体の蒸発現象における成分組成変化は、散布液量や蒸発面積、つまり散布液体の液厚の大きさに影響を受けるが、これら蒸発条件の違いが蒸発速度や蒸発拡散挙動に及ぼす影響に関して研究が行われておらず、

このことが自動車ガソリンなどの多成分系液体燃料が散布あるいは漏洩したケースにおける危険性評価を困難にしている。

そこで本論文では、自動車ガソリンを中心とした多成分系液体燃料の拡散現象を体系的に把握し、多成分系液体燃料散布時の火災危険性を定量的に解明することを目的として、蒸発の進行を表すパラメータに液体燃料の重量蒸発率を使用し、蒸発の進行による多成分系液体燃料の蒸発特性変化について明らかにし、任意の温度や液厚における蒸気発生量の予測式を提唱した。さらに、多成分系液体燃料が種々の条件で散布された場合における蒸発拡散挙動について検討を行い、散布液面周囲の可燃性蒸気濃度の予測手法を提唱した。

## 1.2 本論文に関連する既往の研究

### 1.2.1 液体の蒸発速度に関する既往の研究

可燃性や有害性のある液体が、地表あるいは海面上に放出された場合には、周囲に深刻な危険性を及ぼす可能性があるため、その危険性評価には放出液体の蒸発速度を明らかにする必要がある。

1973年、Leinonenらは、炭化水素液面からの成分*i*の蒸発モル流束は、次のように与えられることを示した<sup>4)</sup>。

$$N_i = \frac{K_m(P_i - P)}{RT} \quad (1.1)$$

ただし、 $N_i$ は成分*i*の蒸発モル流束[mol/m<sup>2</sup>s]、 $K_m$ は物質移動係数[m/s]、 $R$ は気体定数[8.314 Pa m<sup>3</sup>/mol K]、 $T$ は空気の絶対温度[K]、 $P_i$ は表面における炭化水素*i*の飽和蒸気圧[Pa]、 $P$ は大気中における炭化水素分圧（液面から遠い箇所では通常0と扱われる）である。

液面から気相への蒸発速度は、上式を一般化させて、次のように表される。

$$E_m = \frac{M_w KA(P^\circ - P)}{RT} \quad (1.2)$$

$E_m$ は蒸発速度[kg/s]、 $M_w$ は揮発性の物質の分子量[kg/mol]、 $K$ は物質移動係数[m/s]、 $A$ は蒸発面積[m<sup>2</sup>]、 $P^\circ$ は揮発性物質の飽和蒸気圧[kPa]、 $P$ は空気中に存在する揮発性物質の分圧[kPa]、 $R$ は一般的な気体定数[8.314 kPa m<sup>3</sup>/kg-mol K]、 $T$ は液体の温度[K]である。多くの場合、 $P^\circ$ は $P$ に比べ大きく、上式は次のとおり簡略化される。

$$E_m = \frac{M_w K A P^\circ}{RT} \quad (1.3)$$

一方、Mackayらは、クメンの蒸発データを収集し、物質移動係数は蒸発液面直径

と風速の関数で次のように表されることを報告している<sup>5)</sup>。

$$K_m = 0.0292U^{0.78} X^{-0.11} Sc^{-0.67} \quad (1.4)$$

$K_m$  は物質移動係数,  $U$  は風速,  $X$  は蒸発液面直径あるいはスケールサイズ,  $Sc$  はシュミット数である。

1989年, Reed は, Mackay らの式を用いて, 物質移動係数  $K$  を以下のように表し, 油面からの蒸発速度の予測式を示している<sup>6)</sup>。

$$K = 0.029W^{0.78} D_s^{-0.11} Sc^{-0.67} \sqrt{(M_w + 29)/M_w} \quad (1.5)$$

$K$  は全体の物質移動係数,  $W$  は風速[m/hr],  $D_s$  は油面直径[m],  $Sc$  はシュミット数[-],  $M_w$  は蒸気分子量である。

また, 佐藤は 1979 年, 有風条件下における容器からの揮発性液体の蒸発速度は, 下式のように表されることを示している<sup>7)</sup>。

$$w = 0.033(P/P_0)\rho_0 V_{xy}(v/Vx)^{0.2} \quad (1.6)$$

ただし,  $w$  は蒸発速度 [g/s],  $P$  は液面の温度に相当する液体の飽和蒸気圧 [mmHg],  $P_0$  は大気圧 [mmHg],  $\rho_0$  は空気の密度 [g/cm<sup>3</sup>],  $V$  は風速 [cm/s],  $x$  は風方向の容器長 [cm],  $y$  は風に直角方向の容器長 [cm],  $v$  は空気の動粘性係数 [cm<sup>2</sup>/s] である。

この他に, 純有機溶媒の蒸発速度を表す式として, 以下のように示される Knudsen 型の式が知られている<sup>8)</sup>。

$$N_w^0 = \beta P^0 (M/2\pi RT)^{0.5} \quad (1.7)$$

$N_w^0$  は純溶媒の蒸発速度 [kg/m<sup>2</sup>s],  $\beta$  は溶媒が蒸発する気相の乱れを表す係数 [-],  $P^0$  は純溶媒の飽和蒸気圧 [N/m<sup>2</sup>],  $M$  は純溶媒の分子量 [kg/mol],  $R$  は気体定数 (8.314 J/mol K),  $T$  は絶対温度 [K] である。

1988年, 大河内は, 2成分系混合溶媒の蒸発速度  $N$  が, 各成分の蒸発速度  $N_i$  の和に等しく, さらに溶媒成分の分圧  $P_i$  が活量係数  $\gamma_i$  を導入した Raoult の法則に従うとして, Knudsen 型の蒸発速度式を発展させた次の式を提唱し, 2成分系の混合溶媒の蒸発速度をよく推算できることを示した<sup>9)</sup>。

$$N_w = \sum N_{w,i} = \sum \gamma_i x_i N_{w,i}^0 = \beta \sum \gamma_i x_i P_i^0 (M_i/2\pi RT)^{0.5} \quad (1.8)$$

ただし,  $x_i$  は混合溶媒中の成分  $i$  のモル分率である.

1969年, 千葉は, 100~300 の定温の電気炉内で, 100~400mg と少量の燃料油 (自動車ガソリン, ディーゼル軽油, 重油) を蒸発させる実験を行い, 定常蒸発初期以降の時間帯では, 重量蒸発率と時間の対数が線形関係となることを示した<sup>10, 11)</sup>.

このように, 多成分系では, 蒸発が進行するにつれて, 軽質成分が失われて成分組成が変化し, これに伴い蒸気圧も低下するため, 蒸発速度も低下する. Stiver らは, 1984年に, 12成分系の直鎖飽和炭化水素混合液体及び5種類の原油を試料に用いて, 時間経過とともに蒸発量が減少する炭化水素混合物液面からの蒸発現象における体積蒸発率と時間の関係について検討している<sup>12)</sup>. Stiver らは, 多成分系炭化水素について蒸留実験および蒸発実験を行い, 蒸留量と蒸留温度 (沸点) の関係を調べることで, 体積蒸発率と沸点が線形関係にあれば, 体積蒸発率は以下のように表されることを示した.

$$F_V = \ln[1 + B_s(T_G/T)\theta \exp(A_s - B_s T_0/T)][T/(B_s T_G)] \quad (1.9)$$

$F_V$  は体積蒸発率,  $A_s, B_s$  は蒸留実験データより得られる無次元定数である.  $T_0$  と  $T_G$  は, 体積蒸発率と沸点の関係を線形で表した場合の切片と傾きである.

$$T_B = T_0 + T_G F_V \quad (1.10)$$

ただし,  $\theta$  は物質移動係数, 蒸発液面面積, 液体体積, 時間で定義される無次元パラメータであり,  $\theta > 10^4$  となる時間帯では, 多成分系炭化水素液面からの蒸発量は時間の対数に対して線形関係を示すことを明らかにしている.

$$\theta = kat/V_0 \quad (1.11)$$

$k$  は物質移動係数 [m/s],  $a$  は蒸発液体の液面面積 [m<sup>2</sup>],  $V_0$  は蒸発液体の初期体積 [m<sup>3</sup>],  $t$  は時間 [s] である.

Fingas は, 1997年, 1~15成分系炭化水素混合物および原油について, 重量蒸発率と時間の関係について調べ, 3~7成分系混合物では蒸発率は時間の平方根関数で表され, 8成分系以上の混合物および原油では蒸発率は時間の対数関数で表されることを示した<sup>13)</sup>.

また, Fingas は, 1998年に, 風速や液面面積, 液体量などの条件を変えて, 原油や重油の蒸発実験を行い, 軽質成分の含有量の少ない原油や重油においては, 風速や液厚といった条件が蒸発速度に与える影響は限定的であることを示している<sup>14)</sup>.

さらに, Fingas は, 2004年には, 100種類以上の燃料油について蒸発実験を行い,

燃料油の蒸留データを用いて時間と蒸発率の関係を表す以下の式を提唱した<sup>15)</sup>。

$$\text{Percentage evaporated} = [0.165(\% D) + 0.045(T - 15)] \ln(t) \quad (1.12)$$

%D は蒸留時における 180 での重量蒸発率[%], T は温度[°C], t は時間 [min]である。

### 1.2.2 蒸発した燃料蒸気の火災危険性に関する既往の研究

床面に散布された液体燃料から蒸発した蒸気は、気相に可燃性混合気を形成する。燃料蒸気は、空気よりも比重が大きいため下方に滞留しやすいが、濃度差による拡散によって、次第に上方にも広がり、蒸気濃度が可燃範囲に入っている着火危険性のある領域は、時間の経過とともに変化する。

箭内は、1979年、接着剤の溶剤成分が蒸発して、密閉室内に拡散した場合における室内の溶剤蒸気濃度分布と蒸気への着火危険性について報告している<sup>16)</sup>。部屋の床全面に接着剤が塗布され、床上 0cm における溶剤の濃度が、その部屋の温度における飽和蒸気圧濃度で一定であると仮定し、また、溶剤は単一成分であり、溶剤蒸気と空気は理想気体を形成し、系は定温、定圧に保たれ、空気は溶剤に溶解しないと仮定し、高さ方向への一次元拡散モデルを考慮している。この蒸発モデルを解くことにより、下式に示すような時間  $t$  経過後の高さ  $z$  における濃度  $C$  を表す濃度関数を求めている。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf}(z / 2\sqrt{Dt}) \right\} \quad (1.13)$$

ただし、 $C_0$  は床面での溶剤蒸気濃度、 $D$  は溶剤の拡散係数、 $\operatorname{erf}$  は誤差関数である。また、上式から求まる室内に蒸発した総量と実測した溶剤の蒸発量を比較することにより、溶剤の見かけの拡散係数の導出も試みている。

幸田は、1994年、ガソリンを模擬した7種のパラフィン及びナフテンにより構成されたライトナフサとメタノールの混合燃料(メタノール重量割合:0%, 85%, 90%, 95%, 100%)について、燃料液面からの蒸発・拡散現象を解析している<sup>17)</sup>。高さ方向の一次元拡散モデルを燃料の各成分に適用し、各高さにおける各成分の蒸気濃度を累積することによって、燃料蒸気濃度を求めている。この解析においては、高さ 1m における燃料蒸気の濃度勾配は0としている。また、下式に示す Le Chatelier の法則が成り立つとして、爆発限界を計算し、燃料蒸気の着火危険性を評価している。

$$L = 1 / \left\{ \sum X_n / L_n \right\} \quad (1.14)$$

ただし、 $L$  は混合燃料の爆発限界 [-],  $L_n$  は各成分の爆発限界 [-],  $X_n$  は各成分のモル分率 [-]である。

0 , 蒸発拡散時間  $5 \times 10^4$  s の条件で解析した結果 , モデルナフサ , 85% 混合燃料および 90% 混合燃料の液面蒸気濃度は爆発上限界を超えているが , それぞれ高さ約 35 ~ 75cm , 約 25 ~ 70cm , 約 15 ~ 60cm の範囲が爆発範囲に入った . これに対し , 95% 混合燃料ではその比較的低い蒸気圧を反映して , 液面から約 50cm の高さまでの範囲が爆発範囲に入ることから , この燃料が貯蔵されるタンク内の液面上部には可燃性混合気が形成される危険性があるとしている .

2002 年 , Lee らは , 閉囲された職場環境内に放出されたケースにおけるリスクアセスメントを行うことを目的として , 揮発性液体から発生する蒸気濃度を予測する手法について示している<sup>18)</sup> . 散布液面からの蒸発速度式<sup>4)</sup>を用いて , 閉囲空間内の定常状態時の蒸気濃度を , 下式のように示した .

$$C = \frac{KAP^\circ}{M_f Q_v P} \times 10^6 \quad (1.15)$$

ただし ,  $C$  は揮発性液体蒸気濃度 [ppm] ,  $K$  は物質移動係数 [m/s] ,  $A$  は揮発性液面の面積 [ $m^2$ ] ,  $P^\circ$  は揮発性物質の飽和蒸気圧 [kPa] ,  $P$  は大気圧 [kPa] ,  $M_f$  は混合因子 [-] ,  $Q_v$  は閉囲空間の換気流速 [ $m^3/s$ ] である .

可燃性蒸気が拡散し , 空間内に可燃性領域を形成する現象は , CFD を用いることによって , より詳細に解析が行うことが可能である . 2007 年 , Cisse らは , 水素 , メタン , エチレン , エタン , プロパンといった一定量の可燃性気体が圧力差を持たずに円筒容器内底面に放出された場合における拡散現象を CFD により解析した<sup>19)</sup> . 空気よりも軽い気体が放出された場合には , 浮力が駆動力となるため , 上方への拡散と容器外への流出は速く発生し , 容器内の気体は空気とよく混合する . これに対し , 空気よりも重い気体では , 分子拡散のみが駆動力として働くため , 上方への拡散は極端に遅く , 容器内の濃度分布も層状に分布し , 水平方向への濃度分布は見られなかった . 空気よりも軽い気体では , 可燃性領域は放出後容器内全体に直ちに広がるが , 空気よりも重い気体では , 層状に形成された可燃性領域が時間の経過とともに広がりながら , 上方にゆっくりと移動した .

原山らは , 1980 年 , 空間内にメタンを噴出することにより発生した濃度が不均一な可燃性混合気の燃焼特性について調べた<sup>20)</sup> . 円筒形密閉容器の中に小円孔からメタンを噴出して , 円孔直径 , 噴出速度 , 噴出開始から点火までの時間を変化させて , 燃焼実験を行った . 局所的に可燃性気体の濃度が可燃範囲内にあると推定できる場合には着火し , 圧力上昇を示したことから , 噴出した可燃性気体量が少量であり , 空間の平均濃度が燃焼下限界よりも低い場合にも , 濃度が不均一であればガス爆発が発生し , その圧力は被害を発生しうる値に達することを明らかにした . また , 可燃性混合気の濃度の不均一性がある場合にも最大上昇圧力は近似的に噴出した可燃性気体量の関数となることを示した .

DeHaan らは、2001 年、放散口を有する金属容器（2.4m×3.6m×2.4m：容積約 20m<sup>3</sup>）の中央床面に *n*-ヘキサンを入れた金属トレイを配置し、蒸発時間を設定してヘキサンを蒸発させた後、電気火花で容器内に滞留したヘキサン蒸気への着火実験を行っている<sup>21)</sup>。蒸発時間を 13～15 分として約 130g を蒸発させた実験では 0.05m の高さのみで着火したが、20 分の蒸発時間で約 155g を蒸発させた実験では 0.2m の高さのみで着火した。また、トレイからのヘキサンの蒸発速度は 30g/min/m<sup>2</sup> 程度であることが予想されたが、15 分間の平均蒸発速度は 9～10 g/min/m<sup>2</sup> であり、20 分間蒸発させた実験における平均蒸発速度は 7.5g/min/m<sup>2</sup> であった。蒸発速度が低下した要因は、蒸発によるヘキサン液温の低下ではなく、床面層にヘキサン蒸気が時間とともに飽和したためとしている。

清水らは、2004 年、幅 1.73m、奥行き 4.3m、高さ 1.8m のアルミ製コンテナを利用した模擬室内で実大規模でのガソリン蒸気の燃焼実験を実施している<sup>22)</sup>。模擬室には、掃き出し窓（1.8m×0.85m）と腰高窓（1.5m×1.2m）を同一側壁面に設け、室内の密閉化と危険防止のため、その表面をポリシートで二重に覆っている。点火装置は、遠隔操作により天井面から少しずつ下げることによって、着火時の床面からの高さを測定している。床面だけにガソリンを散布した実験では、ガソリン蒸気は室内の下方に滞留し、着火高さは 8cm と低いが、床面以外の高い位置にもガソリンを散布した実験では、それぞれ 137cm、147cm と天井に近い高い位置で着火した。床面だけに散布された場合には、ガソリン蒸気の上方への拡散には時間を要するが、床面より高い位置に散布された場合には、散布箇所より低い位置には可燃性混合気形成されやすく、その範囲内ではいずれの高さにおいても着火の危険性が生じることを示した。

### 1.3 本論文の目的と論文の構成

本論文では、自動車ガソリンを中心とした多成分系液体燃料の蒸発拡散現象を体系的に把握し、多成分系液体燃料散布時における火災危険性を定量的に解明することを目的として、蒸発の進行を表すパラメータに液体燃料の重量蒸発率に着目して、蒸発の進行による多成分系液体燃料の蒸発特性変化について明らかにし、任意の蒸発条件における蒸気発生量の予測式を提唱した。さらに、多成分系混合液体が種々の条件で散布された場合における蒸発拡散挙動について検討を行い、散布液面周囲の可燃性蒸気濃度の予測手法を提唱した。以下に論文の構成と各章の概要を示す。

第 1 章「緒論」では、研究の背景と既往の研究について整理するとともに、本論文の目的と構成について記した。

第 2 章「蒸発の進行による多成分系混合液体の蒸発特性の変化に関する検討」では、床面等に散布された多成分系混合液体が蒸発した場合の蒸発特性変化を定量的に考察することを目的として、5 種類の炭化水素溶媒を用いて、成分組成が既知である混合液体試料を調製し、自然に蒸発させることによって成分組成を変化させた蒸発変性試

料を作成し、蒸発の進行による蒸気圧、蒸発速度、引火点の変化を測定した。蒸発により失われる蒸気成分の組成が活量係数を考慮した Raoult の法則に従うと仮定した多成分系混合液体の蒸発モデルにより、混合液体の成分組成変化および各種蒸発特性値の変化を計算し、実測により得られた蒸発特性値と比較することにより、提唱した蒸発モデルの評価を行った。

第3章「蒸発の進行による自動車ガソリンの蒸発特性及び燃料特性の変化に関する検討」では、自動車用レギュラーガソリンとハイオクガソリンを試料に用いて、蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。また、自然に蒸発させることにより成分組成を変化させた蒸発変性ガソリンを作成し、蒸気圧および引火点を測定した。蒸発率と、蒸気圧および蒸発速度の関係から、任意の蒸発条件における時間とガソリン蒸発量の関係式を導出した。また、液体燃料の火災危険性を表す重要な指標として引火点に着目し、蒸発率と蒸気圧の関係から、蒸発変性ガソリンの引火点予測式についても検証した。

第4章「種々の散布条件における自動車ガソリン蒸気の拡散挙動に関する検討」では、ガソリンが散布され、ガソリン液面が形成された場合における火災危険性評価のため、種々の散布条件において、ガソリン液面から蒸発・拡散するガソリン蒸気の濃度分布を測定した。ガソリンの蒸発率と蒸気圧の関係式を用いて、ガソリンの一次元拡散方程式により液面上方のガソリン蒸気濃度分布を予測した。さらに、種々の散布条件において形成されたガソリン蒸気 - 空気混合気への着火実験を行い、予測ガソリン蒸気濃度と比較することにより、液面周囲に形成されるガソリン蒸気濃度の予測手法について検証した。

第5章「任意混合割合の自動車ガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性と着火危険性に関する検討」では、ガソリンと灯油が混合した液体燃料の火災危険性評価のため、ガソリン - 灯油混合燃料を試料に用いて、蒸発の進行による蒸気圧、蒸発速度および引火点の変化を測定した。さらに、混合燃料を用いた蒸気拡散実験および燃料蒸気 - 空気混合気への着火実験も行った。ガソリンおよび灯油の蒸発率と蒸気圧の関係式を用いたガソリン灯油混合燃料の蒸発モデルを提唱し、混合燃料の成分組成変化を予測した。このように得られた成分組成変化から、各種蒸発特性値の変化や蒸発拡散挙動を予測し、実測結果と比較することによりガソリン - 灯油混合燃料の蒸発モデルを用いた火災危険性評価手法について検証した。

第6章「結論」においては、本論文で得られた結果を総括し、その要点を抜粋して示した。

第1章の参考文献

- 1) “火災ニュース”, 日本火災学会誌
- 2) 秋山賢一, 小野村恵子, 田宮幸子, 五十嵐信男: “市販ガソリンの炭化水素組成”, 自動車研究, **14**, 57-59 (1992)
- 3) 金子タカシ: “ガソリン品質の市場調査結果”, 日石レビュー, **40**, 100-126 (1998)
- 4) P. J. Leinonen and D. Mackay: “A mathematical model of evaporation and discussion oil spills on ice, land, water and under ice”, Proceedings of the Tenth Canadian Symposium, Water Pollution Research Canada, 132-141 (1975)
- 5) D. Mackay and R. S. Matsugu: “Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water”, Canadian Journal of Chemical Engineering, **51**, 434-439 (1973)
- 6) M. Reed: “The physical fates component of the natural resources assessment model system”, Oil and Chemical Pollution, Great Britain, **15**, 99-123 (1989)
- 7) 佐藤公雄: “揮発性液体の風による蒸発”, 安全工学, **18**, 77-81 (1979)
- 8) C. T. Chiou, V. H. Freed, L. J. Peters and R. L. Kohnert: “Evaporation of solutes from water”, Environ Int., **3**, 231-236 (1980)
- 9) 大河内正一: “混合溶媒の蒸発速度-2成分系-”, 安全工学, **27**, 195-200 (1988)
- 10) 千葉近: “燃料油の蒸発に関する研究( ) モーターガソリンおよびディーゼル軽油の蒸発速度”, 燃料協会誌, **48**, 97-102 (1969)
- 11) 千葉近: “燃料油の蒸発に関する研究( ) 重油の蒸発速度”, 燃料協会誌, **48**, 815-820 (1969)
- 12) W. Stiver and D. Mackay: “Evaporation rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures”, Environ. Sci. Technol., **18**, 834-840 (1984)
- 13) M.F. Fingas: “Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time”, Journal of Hazardous Materials, **56**, 227-236 (1997).
- 14) M.F. Fingas: “Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: II. Boundary layer regulation”, Journal of Hazardous Materials, **57**, 41-58 (1998).
- 15) M.F. Fingas: “Modelling evaporation using that are not boundary-layer regulated”, Journal of Hazardous Materials, **107**, 27-36 (2004).
- 16) 箭内英治: “接着剤からの出火危険性についての一考察”, 消研輯報, **33**, 10-14 (1979)
- 17) 幸田清一郎: “高濃度メタノール燃料の蒸気組成と燃焼限界”, 安全工学, **33**, 151-156 (1994)

- 18) K.W. Lee : “ A methodology for assessing risk from released hydrocarbon in an enclosed area ” , *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* , **15**, 11-17 (2002).
- 19) P. Cisse and G. A. Karim : “ The rapid formation and dispersion of flammable zones within cylindrical vertical enclosures following the release of a fixed mass of hydrogen and other gaseous fuels into air ” , *International Journal of Hydrogen Energy* , **32**, 630-637 (2007).
- 20) 原山美知子 , 大谷英雄 , 平野敏右 , 秋田一雄 : “ 濃度不均一混合気の爆発 ” , *安全工学* , **19**, 266-271 (1980)
- 21) J. D. DeHaan D. Crowhurst, D. Hoare, M. Bensilum and M. P. Shipp : “ Deflagrations involving strained heavier-than-air vapor/air mixtures ” , *Fire Safety Journal* , **36**, 693-710 (2001).
- 22) 清水幸雄 , 藤田佳久 , 佐藤和彦 , 岩津陽一郎 : “ 密閉室内での気化ガソリン燃焼実験 ” , *日本火災学会誌* , **54**(5), 19-23 (2004)

## 第 2 章

# 蒸発の進行による多成分系混合液体の 蒸発特性の変化に関する検討

2.1 諸言	15
2.2 実験方法	16
2.2.1 試料の調製	16
2.2.2 蒸気圧測定	16
2.2.3 蒸発速度測定	16
2.2.4 引火点測定	17
2.3 結果と考察	17
2.3.1 蒸発による成分組成変化	17
2.3.2 蒸発による蒸気圧変化	20
2.3.3 蒸発による蒸発速度変化	21
2.3.4 可燃性蒸気発生量の予測	22
2.3.5 蒸発による引火点変化	24
2.4 結言	25
第 2 章の参考文献	27

## 第2章 蒸発の進行による多成分系混合液体の蒸発特性の変化に関する検討

### 2.1 諸言

放火を目的にガソリンを床面に散布したケースやガソリンが漏洩して広範囲に広がったケースにおいては、床面に広がる液体ガソリン自体の火災危険性に加え、蒸発し周囲に拡散して形成されるガソリン蒸気-空気混合気の火災危険性についても考慮する必要がある。この場合の火災危険性評価を行うには、ガソリンの蒸発速度を明らかにし、ガソリン蒸気の発生量を正確に予測する必要がある。しかし、ガソリンは多成分系の燃料であることから、蒸発速度や飽和蒸気圧（以後、蒸気圧と称する）といったガソリンの蒸発特性は蒸発の進行により変化することが予想され、ガソリン蒸気発生量の正確な予測は困難となる。

Stiverらは、蒸留データから散布油類の体積蒸発率と時間の関係式を導出している<sup>1)</sup>。Stiverの式を発展させた海面での原油やガソリンなどの油膜の蒸発モデルがこれまでに報告されている<sup>2-7)</sup>。Fingasは蒸発量が時間の対数で表されることを実験的に明らかにし、時間と温度を考慮した散布油類の蒸発量の簡易予測モデルを提唱している<sup>8-10)</sup>。床面に燃料油が散布された場合の散布液面の厚さは通常は約0.5mm程度であるが、床面の状態により、液厚は厚い方へも薄い方へも変化する<sup>11)</sup>。液厚のような蒸発条件（散布面積、液量）変化は、混合液体の蒸発速度の時間特性に影響を与えることが予想される。Fingasのモデルは、限られた蒸発条件における経験的モデルであるため、異なる蒸発条件下での混合液体蒸発量予測には用いることができず、混合液体蒸発量の正確な予測には、蒸発条件を考慮した予測モデルが必要である。このような背景から、多成分系混合液体の蒸発の進行による成分組成変化および蒸発特性値の変化について定量的に考察し、時間と蒸発量の関係を明らかにすることは、多成分系混合液体の危険性評価を行う上で大変重要であると言える。

本章では、ガソリンを模擬した試料として2~5種類の炭化水素有機溶媒を混合した成分組成が既知の多成分系混合液体を用い、蒸発の進行による蒸気圧や蒸発速度といった蒸発特性値の変化を測定した。蒸発の進行を表すパラメータには、重量蒸発率を用いた。蒸発して失われる蒸気の組成が活量係数 $\gamma$ を考慮したRaoultの法則に従うと仮定した蒸発モデルを用いて、蒸発の進行により変化する液相中の成分組成変化を予測し、実測した蒸発特性値の変化との比較を行い、多成分系混合液体の蒸発の進行による成分組成変化および蒸発特性値変化について、定量的に考察した。また、任意の蒸発条件において、多成分系混合液体から発生する可燃性蒸気量の予測式を導出し、実測蒸発量との比較を行った。さらに、可燃性液体の火災危険性を評価する重要な指標である引火点に着目し、蒸発の進行により変化する引火点を測定し、蒸発モデルより得られる成分組成変化から予測される引火点との比較を行った。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試料の調製

混合液体の成分として、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、p-キシレンの5種類の炭化水素溶媒を選択し、これらを等モル比で混合した2~5成分系混合液体（n-ペンタン/n-ヘキサン、n-ペンタン/n-ヘプタン、n-ペンタン/トルエン、n-ペンタン/n-ヘキサン/n-ヘプタン、n-ペンタン/n-ヘキサン/トルエン、n-ペンタン/n-ヘキサン/n-ヘプタン/トルエン/p-キシレン）を作成し、実験試料とした。混合液体の作成に使用した炭化水素は全て、特級試薬をそのまま用いた。また、調製した混合液体を金属トレイに入れ、約20℃で自然に蒸発させることにより、重量蒸発率（以下、蒸発率と呼ぶ） $\alpha$ が0.1~0.7の蒸発変性試料を作成し（ $\alpha$ :0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7）、蒸気圧測定および引火点測定に用いた。

また、n-ペンタン/n-ヘキサン系、n-ペンタン/n-ヘプタン系およびn-ペンタン/トルエン系については、活量係数導出を目的とした蒸気圧測定に用いるため、n-ペンタンのモル分率 $x_{\text{pen}}$ を変化させた試料（ $x_{\text{pen}}$ : 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 1）を作成した。

### 2.2.2 蒸気圧測定

調製した混合液体の蒸発変性試料について、5℃~50℃まで5℃間隔で蒸気圧を測定した。蒸気圧の測定は、田中科学製自動蒸気圧試験器 AVP-30D により行った。試料ボンベに事前に十分に冷却した試料約30mlを入れ、蒸気を発生させる空間となる空気室を取り付ける。空気室は、5℃に保った水槽中に開口部を下にして十分な時間浸漬した後、水槽浴から取り出し、空気室内の空気が温まらないように手早く試料ボンベと接合する。空気室と接合した試料ボンベを5℃に保った水槽に入れ、ボンベ内の試料と空気の温度が一定となるまで振とうし、ボンベ内の圧力上昇を測定した。測定後、水槽の温度を5℃上昇させ、水温が安定した後、ボンベ内の圧力上昇を測定することを設定温度上限まで繰り返した。空気室と接合した状態で試料ボンベを加熱すると、空気室内の空気の膨張によりボンベ内の圧力が上昇する。そのため、試料が満たされていない空のボンベを用いて、初期空気温度からの上昇によるボンベ内の圧力上昇を予め測定し、この圧力上昇分を測定されたボンベ内の圧力上昇値から差し引くことにより、試料の蒸気圧を得た。

### 2.2.3 蒸発速度測定

液体試料の床面散布を模擬した状態で、蒸発速度を測定した。蒸発速度は、蒸発による重量変化を測定することにより求めた。試料液体には、5種類の炭化水素（n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、p-キシレン）及び各成分を等モルずつ

混合した 2~5 成分系の混合液体を用い、重量変化の測定はザルトリウス製荷重計 CP4202S (最小秤量: 0.01g) で行った。液体試料を縁の高さが 2cm の正方形金属トレイ (底面積: 0.1m<sup>2</sup>) に入れて、荷重計の上に乗せて蒸発させ、重量減少を測定した。蒸発実験は、液厚  $d$  を変えて ( $d = 1, 1.5, 2$  mm), 室温約 20℃, ドラフトチャンパー内でファンを運転せずに無風条件下で行った。荷重は、10 秒間隔で PC にデータを取り込み、蒸発率が 0.7 に到達するまでの時間変化を測定した。また、直径 80μm の熱電対を容器底面に設置し、液体試料の温度変化を測定した。

#### 2.2.4 引火点測定

調製した 5 成分系混合液体の蒸発変性試料について、引火点を測定した。引火点は、田中理化器製タグ密閉式自動引火点試験器を用いて測定した。試料カップに 50ml の蒸発変性試料を入れ、蓋をかぶせ密閉する。1°C/min の昇温速度で試料を加熱しながら、0.5°C 間隔で、試料カップ蓋ののぞき穴から口火を近づけ、閃光を発生した温度を記録する。試料カップに試料を入れて蓋をした以後の操作は自動で行われる。各蒸発変性試料について、予備試験を 1 回行い、閃光を発生した温度を予期引火点とした。その後、予期引火点よりも 5℃ 低い温度を測定開始温度に設定して、試験を 3 回行い、記録された着火温度のうち最も低い温度を引火点とした。なお、冷却ユニットの冷却能力により、-30°C 以下の引火点は測定できなかった。

### 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 蒸発による組成変化

散布液面から液体が蒸発する現象は、非平衡の状態で行われる現象であるが、無風状態で液面から蒸発した蒸気が徐々に気相に拡散する状態においては、液相から気相に蒸発して失われていく蒸気の組成は、液相と熱平衡が成立している気相の組成に等しいと仮定した蒸発モデルを想定した。つまり、蒸気中の各成分のモル分率  $y_i$  は、液体中の各成分のモル分率  $x_i$  と各成分の蒸気圧  $p_i$  [kPa] を用いて、次のように活量係数  $\gamma_i$  を考慮した Raoult の法則で表される。

$$y_i = \gamma_i x_i p_i / \sum \gamma_i x_i p_i \quad (2.1)$$

式(2.1)で得られる蒸気の成分組成を用いて、微小量  $dw$  [g] の蒸気が蒸発する際に液相から失われる各成分のモル数  $N_i$  [mol] は、下式のように表される。

$$dN_i = y_i dw / \sum y_i M_i \quad (2.2)$$

$M_i$  は成分  $i$  の分子量 [g/mol] である。

n-ペンタン, n-ヘキサン, n-ヘプタン, トルエンについて 5 ~ 50 まで 5 間隔で蒸気圧を測定し, 蒸気圧と温度の関係を式(2.3)に示す Clausius- Clapeyron の式で近似した. 近似直線の切片と傾きから得られる Clausius- Clapeyron 式の定数  $A, B$  を Table 2.1 に示す.

$$\ln p = A - B/T \quad (2.3)$$

ただし,  $p$  は蒸気圧 [kPa],  $T$  は温度 [K]である.

p-キシレンは蒸気圧が小さく, 正確な蒸気圧測定が困難であったので, 式(2.4)に示す Antoine の式から任意の温度における蒸気圧を計算した<sup>12, 13)</sup>.

$$\log p = A_a - \frac{B_a}{T + C_a} \quad (2.4)$$

ただし,  $A_a = 6.991$ ,  $B_a = 1453$ ,  $C_a = 215.3$ ,  $p$  は蒸気圧 [mmHg],  $T$  は温度 [ ]である.

2成分系混合液体の蒸気圧  $p$  は, 各成分の蒸気圧  $p_1, p_2$ , モル分率  $x_1, x_2$ , 活量係数  $\gamma_1, \gamma_2$  を用いて, 式(2.5)のように表される.

$$p = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (2.5)$$

この場合の各成分の活量係数  $\gamma_1, \gamma_2$  は, 各成分のモル分率  $x_1, x_2$  により, van Laar 式として知られる式(2.6)および式(2.7)のように表される<sup>14)</sup>.

$$\log \gamma_1 = A_\gamma / \left( 1 + \frac{A_\gamma x_1}{B_\gamma x_2} \right)^2 \quad (2.6)$$

$$\log \gamma_2 = B_\gamma / \left( 1 + \frac{B_\gamma x_2}{A_\gamma x_1} \right)^2 \quad (2.7)$$

$A_\gamma, B_\gamma$  は, van Laar 定数である。 $x_1 = 0, x_2 = 0$ の時, 式(2.6)および式(2.7)は, それぞれ,

$$(\log \gamma_1)_{x_1=0} = A_\gamma \quad (2.8)$$

$$(\log \gamma_2)_{x_1=0} = 0 \quad (2.9)$$

$$(\log \gamma_1)_{x_2=0} = 0 \quad (2.10)$$

$$(\log \gamma_2)_{x_2=0} = B_\gamma \quad (2.11)$$

となる。式(2.8)および式(2.11)から、 $A_\gamma$ と $B_\gamma$ は無限希釈状態の活量係数の対数という意味を持っている。また、式(2.9)および式(2.10)は、純粋状態では活量係数は1となることを示している。

そこで、一方の成分のモル分率を0.05、他方の成分のモル分率を0.95とした混合液体においては、モル分率が0.95の成分の活量係数が1、モル分率0.05の成分の活量係数の対数が対応するvan Laar定数に等しくなると近似し、このような希釈液体の蒸気圧を測定することによって、van Laar定数 $A_\gamma$ 、 $B_\gamma$ をそれぞれ求めた。得られた各2成分系のvan Laar定数をTable 2.2に、成分モル分率と蒸気圧の関係をFig. 2.1に示す。

式(2.5)から計算される2成分系混合液体の蒸気圧は、実測した蒸気圧と良く一致した。この結果から、得られたvan Laar定数を用いて計算される活量係数により、混合液体の蒸気圧を計算できることが分かった。また、直鎖飽和炭化水素の混合系であるn-ペンタン/n-ヘキサン系およびn-ペンタン/n-ヘプタン系では、活量係数はほぼ1となっていることから、これらの系では、理想液体挙動をとることが明らかとなった。

3成分以上の系における活量係数の導出は複雑となるので、分子構造が類似する炭化水素は液体中の分子挙動が類似していると仮定し、n-ペンタン/トルエン系のvan Laar定数 $A_\gamma$ 、 $B_\gamma$  ( $A_\gamma=0.1538$ ,  $B_\gamma=0.2329$ )を用いて、式(2.12)および式(2.13)により2成分系に近似して、直鎖飽和炭化水素成分の活量係数 $\gamma_{\text{paraffin}}$ および芳香族炭化水素成分の活量係数 $\gamma_{\text{aromatic}}$ を求めた。

$$\log \gamma_{\text{paraffin}} = A_\gamma / \left( 1 + \frac{A_\gamma x_{\text{paraffin}}}{B_\gamma x_{\text{aromatic}}} \right)^2 \quad (2.12)$$

$$\log \gamma_{\text{aromatic}} = B_\gamma / \left( 1 + \frac{B_\gamma x_{\text{aromatic}}}{A_\gamma x_{\text{paraffin}}} \right)^2 \quad (2.13)$$

ただし、 $x_{\text{paraffin}}$ は直鎖飽和炭化水素3成分(n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン)のモル分率の総和[-]、 $x_{\text{aromatic}}$ は芳香族炭化水素2成分(トルエン、p-キシレン)のモル分率の総和[-]である。

得られた活量係数を用いて、式(2.2)により、蒸発の進行による各成分の液相中のモル分率変化を計算した。2~5成分系混合液体を20で蒸発変性させた場合の成分組成の変化をFig. 2.2に示す。

いずれの系においても、蒸気圧の高い成分から失われ、蒸発が進行するにつれて、蒸気圧の低い成分のモル分率が上昇することが分かる。

## 2.3.2 蒸発による蒸気圧変化

蒸発モデルにより求められた蒸発による液相中の成分組成変化が正しいか検証するために、蒸発の過程において蒸気として液相から失われる蒸気成分の組成が活量係数を考慮した Raoult の法則に従うと仮定した蒸発モデルにより得られた液相中の各成分のモル分率から、蒸気圧変化を計算した。混合液体の蒸気圧は式(2.14)によって計算した。

$$p = \sum_i \gamma_i x_i P_i \quad (2.14)$$

計算した蒸気圧を実測蒸気圧と比較して、Fig. 2.3 に示す。

いずれの系においても、蒸気圧の計算値は実測蒸気圧と良い一致を示したことから、蒸発の過程において気液平衡が成立していると考えた蒸発モデルにより、蒸発の進行による液相中の成分組成変化および蒸気圧変化を正確に予測できることが分かった。

理想液体系における蒸気圧と温度の関係を表す式として、Clausius – Clapeyron の式が一般に知られている。

$$\ln p = A - B/T \quad (2.15)$$

$p$  は蒸気圧 [kPa]、 $T$  は絶対温度 [K]、 $A$  および  $B$  は Clausius–Clapeyron 定数である。

ここで、蒸発モデルを用いて、5 成分系混合液体を 20 で蒸発変性させた蒸発率 0 ~ 0.7 までの変性試料の成分組成を計算し、式(2.14)によって 5 ~ 50 の範囲での蒸気圧を計算した。計算した蒸気圧の対数  $\ln p$  を絶対温度  $1/T$  の逆数に対してプロットして、Fig. 2.4 に示す。  $1/T - \ln p$  プロットは、良い直線性を示すことから、5 成分系混合液体の蒸発変性試料 ( $a: 0 \sim 0.7$ ) においても、Clausius – Clapeyron の式により、温度と蒸気圧の関係を説明できることが分かった。  $1/T - \ln p$  プロットを最小二乗法により直線近似し、切片と傾きから Clausius – Clapeyron の式の蒸気圧定数  $A$ 、 $B$  をそれぞれ得た。

Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  を蒸発率  $a$  に対してプロットし、Fig. 2.5 に示す。これらのプロットから、Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  は蒸発率  $a$  と線形関係にあることが分かった。これらのプロットの近似直線から得られる傾き  $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$  と切片  $\beta_A$ 、 $\beta_B$  により、Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  と蒸発率  $a$  の関係は次式のように与えられる。

$$A = \alpha_A a + \beta_A \quad (2.16)$$

$$B = \alpha_B a + \beta_B \quad (2.17)$$

以後,  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  を蒸気圧定数[-]と呼ぶ.

式(2.16)および式(2.17)を式(2.15)の Clausius – Clapeyron の式に代入すると, 蒸気圧  $p$  と蒸発率  $a$  の関係は次のように得られる.

$$\ln p = (\alpha_A - \alpha_B / T)a + (\beta_A - \beta_B / T) \quad (2.18)$$

$$p = \exp(\beta_A - \beta_B / T) \exp\{(\alpha_A - \alpha_B / T)a\} \quad (2.19)$$

式(2.19)のように, 蒸発の進行による蒸気圧の変化は, 温度  $T$  が一定であれば, 蒸発率  $a$  の指数関数で表すことができる. 5成分系混合液体の蒸気圧定数  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  の値を Table 2.3 に示す. これらの値と式(2.19)から得られる蒸発による蒸気圧の変化曲線を Fig.2.6 に示す.

### 2.3.3 蒸発による蒸発速度変化

液体の蒸発速度の影響因子としては, 蒸気圧や温度, 風速など液体表面の気相の乱れなどが考えられるが, 無風条件下における単成分液体液面からの蒸発速度  $v$  [m/s] は, 式(2.20)のように蒸気圧  $p$  [Pa] に比例するとした式で表されることが知られている<sup>1)</sup>.

$$v = kpM / RT \quad (2.20)$$

ただし,  $k$  は物質移動係数 [m/s],  $M$  は分子量 [kg/mol],  $R$  は気体定数 (8.314 J/molK) である. 蒸発速度式は, 本来は式(2.21)のように蒸気圧  $p$  と液面付近の蒸気分圧  $p'$  の差に比例する形で記述される式であるが, 本論文における蒸発条件のように十分に広い空間で蒸発させた場合には, 蒸気圧液面付近の蒸気濃度を無視することができ, 蒸気分圧  $p'$  に比べて蒸気圧  $p$  が大きくなるため, 式(2.20)に簡略化できる.

$$v = k(p - p')M / RT \quad (2.21)$$

式(2.20)で表される蒸発速度式が, 本論文における蒸発実験の条件に適用できるか検討するために, 単成分系液体試料による蒸発実験を行った. 各蒸発実験における蒸発率に対する蒸発速度と液温の変化を Fig.2.7 に示す. 蒸発実験中の測定温度データから, 物質移動係数を求めた.

金属容器中の液体の温度は, 蒸発潜熱の影響により, 蒸発が進行するにつれて, 徐々に低下した. 液温の低下にしたがい, 蒸発速度にも低下が見られたが, 液温が低下す

るにつれて、蒸発速度の低下により蒸発潜熱として奪われる熱量も低下し、また、周囲からの熱の供給速度も上昇することから、液温や蒸発速度の低下は徐々に鈍っていった。得られた液温データを用いて、式(2.3)あるいは式(2.4)から蒸気圧を計算し、式(2.20)により物質移動係数  $k$  を算出した。蒸発率と物質移動係数の関係を Fig.2.8 に示す。Fig.2.8 に示すように、温度の低下により、物質移動係数もわずかであるが低下する傾向があり、物質移動係数は温度依存性があることが分かった。しかし、n-pentane 以外の4つの炭化水素溶媒については、本論文における蒸発条件では、蒸発速度が比較的遅いため、周囲からの熱の供給により、液温の低下がわずかであり、結果として、物質移動係数がほとんど変化せず、定数とみなせるものと考えられる。そこで、Fig.2.8 に示す蒸発過程における物質移動係数の平均値を求め、Table2.4 に示した。

次に、有機溶媒を等モルずつ混合した2~5成分系の5種類の混合液体試料の蒸発実験における蒸発率に対する蒸発速度と液温の変化を Fig.2.9 および Fig.2.10 に示す。混合液体の蒸発速度は、蒸発が進行するにつれて低沸点成分が失われることから、徐々に低下した。蒸発率に対する蒸発速度の変化は液厚に依存せずほぼ一致した。

多成分系混合液体の蒸発速度  $v$  は、各成分の蒸発速度  $v_i$  とモル分率  $x_i$  と活量係数  $\gamma_i$  の積の和で表わされると仮定した<sup>15)</sup>。

$$v = \sum \gamma_i x_i v_i = \sum \gamma_i x_i k_i p_i M_i / RT \quad (2.22)$$

蒸発実験で実測した液温と蒸発モデルから求まる液相中の成分組成変化により、式(2.22)を用いて蒸発速度変化を計算した。各混合系における2mmの蒸発速度実測値と計算値を比較して Fig.2.11 に示す。計算値が実測値に比べやや小さくなったが、計算値と実測値はほぼ一致した。計算値がやや小さくなったのは、3成分以上の系を2成分系と近似して活量係数を計算したために、実際よりも活量係数が低く見積もられたためと考えられる。このように、蒸発モデルにより、蒸発の進行による蒸発速度変化を予測することができる。

#### 2.3.4 可燃性蒸気発生量の予測

蒸発速度は単位面積・微小時間あたりの重量減少量であるから、蒸発速度  $v$  は式(2.23)のとおり表される。

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} \quad (2.23)$$

$S$  は蒸発面積 [m<sup>2</sup>]、 $w_0$  は液体初期重量 [kg]、 $w$  は液体重量 [kg] である。

前節で明らかにしたように、蒸発速度と蒸発率の関係は液厚といった蒸発条件に依

存せず一定であることから，蒸発速度は蒸発率の関数で表わすことができる．

$$v = f(a) \quad (2.24)$$

式(2.24)を式(2.23)に代入することにより，式(2.25)が得られる．

$$-\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} = f(a) \quad (2.25)$$

また，重量変化と蒸発率変化の関係

$$dw = -w_0 da \quad (2.26)$$

より，蒸発率と時間の関係は，

$$\frac{da}{f(a)} = \frac{S}{w_0} dt \quad (2.27)$$

と表される．

式(2.27)より，蒸発速度を蒸発率の関数に近似することによって，任意の時間経過後の蒸気発生量  $aw_0$  を予測することができる．

ここで，5成分系混合液体が 20 で蒸発した場合における蒸発速度変化を式(2.22)により計算し，蒸発モデルにより求めた  $pM/RT$  の値に対してプロットして，Fig. 2.12 に示す．このプロットは良い直線性を示したことから，5成分系混合液体においても式(2.20)が成り立つことが確認された． $pM/RT - v$  プロットの近似直線の傾きを最小二乗法によって求めることによって得られた物質移動係数  $k$  の値を Table 2.3 に示す．

式(2.19)と式(2.20)を組み合わせることににより，蒸発速度と蒸発率の関係は下式のように表される．

$$v = \frac{1000kM \exp(\beta_A - \beta_B/T)}{RT} \exp\{(\alpha_A - \alpha_B/T)a\} \quad (2.28)$$

式(2.28)により，温度  $T$  が一定であり，分子量  $M$  が一定と仮定すれば，蒸発速度  $v$  は，液厚，つまり蒸発面積や液量に依存せず，蒸発率  $a$  の指数関数で表されることが示された．式(2.28)において，定数となる指数関数の係数と蒸発率  $a$  の係数をそれぞれ  $m$  および  $-n$  とすると，式(2.28)は次のように書き直せる．

$$v = m \exp(-na) \quad (2.29)$$

つまり、5成分系混合液体における蒸発率と蒸発速度の関係は、指数関数で表される。以後、 $m, n$  を蒸発速度定数と呼ぶ。

蒸発率と蒸発速度の関係式(2.29)を式(2.27)に代入することにより、式(2.30)が得られる。

$$e^{na} da = \frac{mS}{w_0} dt \quad (2.30)$$

式(2.24)の初期条件は、

$$t = 0, a = 0 \quad (2.31)$$

より、式(2.30)の両辺を積分して、以下のとおり、時間と蒸発率  $a$  及び蒸発量  $aw_0$  の関係式が得られる。

$$a = \frac{1}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (2.32)$$

$$aw_0 = \frac{w_0}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (2.33)$$

可燃性蒸気発生量は時間の対数で表され、Fingas が提唱した実験的蒸発量予測式<sup>8)</sup>と一致する結果となった。

例として、5成分系混合液体蒸発時における可燃性蒸気発生量を予測する。式(2.28)を用いて、10～30℃における蒸発速度定数を計算し、Table 2.5 に示す。5成分系混合液体の分子量は蒸発の進行により、91.4 g/mol から 106.2 g/mol まで変動するが、分子量  $M$  は蒸発初期段階の 92 g/mol で一定と仮定して、蒸発速度定数  $m$  を計算した。これらの蒸発速度定数を用いて計算した 10～30℃における蒸発の進行による蒸発速度変化を Fig.2.13 に示す。Table 2.5 に示した蒸発速度定数  $m, n$  を用いて、式(2.33)により、1m<sup>2</sup>の範囲に 0.7kg の混合液体を散布した場合（液厚：1mm）における可燃性蒸気発生量を計算し、その時間変化を Fig.2.14 に示す。Fig.2.14 に示すように、液体の成分組成が既知であれば、任意温度における液体散布時の可燃性蒸気発生量が予測可能となる。

### 2.3.5 蒸発による引火点変化

引火点においては、液面上の蒸気濃度は、可燃性蒸気 - 空気混合気の燃焼下限界濃度と等しいと仮定した。多成分系混合蒸気の燃焼下限界濃度  $L$  [vol%] は、Le Chatelier の法則<sup>16)</sup>により求めることができる。

$$L = \frac{100}{\sum \frac{C_i}{L_i}} \quad (2.34)$$

$C_i$  は混合蒸気中の  $i$  成分の濃度 [vol%],  $L_i$  は  $i$  成分の燃焼下限界濃度 [vol%] である。

式(2.34)により, 5成分混合蒸気の燃焼下限界濃度はおよそ 1.2vol%と計算されることから, 蒸発モデルにより得られた液相中の成分組成から, 混合液体の蒸気圧が 1.2kPa となる温度を計算し, 蒸発変性試料の予測引火点とした。5成分系混合液体における引火点の測定結果と予測引火点を Fig.2.15 に示す。

Fig.2.15 に示すように, 引火点の予測値は実測結果とほぼ一致した。蒸発率が 0 の未変性試料は, 引火点が  $-30^{\circ}\text{C}$  以下であるため測定できなかった。未変性試料の引火点は  $-30^{\circ}\text{C}$  以下であるが, 蒸発が進行するにつれて, 室温付近まで引火点が上昇することが明らかとなった。

## 2.4 結言

多成分系混合液体が蒸発した場合の蒸発特性変化を定量的に考察することを目的として, 5種類の炭化水素を用いて, 成分組成が既知である混合液体試料を調製し, 蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。また, 蒸発により混合液体試料の成分組成を変化させた蒸発変性試料を作成して, 蒸気圧および引火点を測定した。蒸発により失われる蒸気成分の組成が活量係数を考慮した Raoult の法則に従うと仮定した多成分系混合液体の蒸発モデルを提唱した。混合液体の成分組成変化および各種蒸発特性変化を計算し, 実測蒸発特性を比較することにより, 提唱した蒸発モデルの評価を行った。その結果, 以下の知見が得られた。

- (1) 蒸発モデルにより得られた成分組成変化を用いて計算した蒸気圧変化は, 実測蒸気圧変化と良く一致することを確認し, 本論文で提唱した蒸発モデルにより, 蒸発の進行による多成分系混合液体の成分変化を予測可能であることを示した。
- (2) 混合液体の床面散布を想定した条件では, 蒸発速度は蒸気圧に比例し, 蒸発率と蒸発速度の関係は, 蒸発面積や液量, 液厚といった蒸発条件に依存しないことを確認した。また, 単成分系の蒸発速度データから得られる物質移動係数と蒸発モデルにより得られる成分組成変化を用いて, 蒸発の進行による多成分系混合液体の蒸発速度変化を予測可能であることを示した。
- (3) 蒸発率と蒸発速度の関係を関数近似することにより, 任意の蒸発条件における蒸発量を予測可能であることを示した。等モル比で混合した 5成分系混合液体では, 蒸発の進行による蒸発速度変化は蒸発率の指数関数 ( $v = m \exp(-na)$ ) で表

わされることを確認し，この系における蒸発量は時間の対数関数で表されることを示した．

- (4) 蒸発モデルにより得られる液相中の成分組成から，混合液体の引火点を予測する手法を提案し，蒸発の進行による多成分混合液体の引火点の変化を予測可能であることを示した．

第2章の参考文献

- 1) W. Stiver and D. Mackay : “ Evaporation rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures ”, Environ. Sci. Technol. , 18, 834-840 (1984).
- 2) M.H. Fallah and R.M. Stark : “ Random model of evaporation of oil at sea, The science of the total environment ” , Vol.5, 95-109 (1976), Elsevier, Amsterdam.
- 3) M.F. Fingas : “ A literature review of the physics and predictive modeling of oil spill evaporation ” , J. Hazard. Mater., 42, 157-175 (1995).
- 4) S.R Goodwin, D. Mackay and W.Y. Shiu : “ Characterization of the evaporation rates of complex hydrocarbon mixture under environmental condition ” , Can. J. Chem. Eng., 54, 290-294 (1976).
- 5) D. Mackay and R. S. Matsugu : “ Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water ” , Canadian Journal of Chemical Engineering , 51, 434-439 (1973).
- 6) J.R. Payne and G.D McNabb Jr. : “ Weathering of petroleum in the marine environment ” , Marine Technol. Soc. J., 18, 24-42 (1984).
- 7) A.V. Tkalin : “ Evaporation of petroleum hydrocarbon from films on a smooth sea surface ” , Oceanology of the Academy of Science of the USSR, 26, 473-474 (1986).
- 8) M.F. Fingas : “ Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time ” , J. Hazard. Mater., 56, 227-236 (1997).
- 9) M.F. Fingas : “ Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: II. Boundary layer regulation, J. Hazard. Mater. ” , 57, 41-58 (1998).
- 10) M.F. Fingas : “ Modelling evaporation using that are not boundary-layer regulated, J. Hazard. Mater. ” , 107, 27-36 (2004).
- 11) A. D. Putorti, Jr. et al. : “ Flammable and Combustible Liquid Spill/Burn Patterns ” , NIJ Report 604-00 (2001).
- 12) 日本化学会編 : “ 改訂4版 化学便覧 基礎編 ” , 128 (1993), 丸善.
- 13) B. E. Poling, J. M. Prausnitz and J. P. O'Connell : “ The Properties of Gases and liquids, 5th Ed. ” , (2001) McGraw-Hill, New York.
- 14) 化学工学協会編 : “ 改訂3版 化学工学便覧 ” , 525-530 (1968), 丸善.
- 15) 大河内正一 : “ 混合溶媒の蒸発速度-2成分系- ” , 安全工学 , 27, 195-200 (1988).
- 16) V. Baburauskas : “ Ignition Handbook ” , 849-853 (2003), Fire Science Publishers, A division of Fire Science and Technology Inc., Issaquah, WA.

Table 2.1 Clausius – Clapeyron constants,  $A$  and  $B$  of hydrocarbons.

Hydrocarbon solvents	$A$	$B$
n-pentane	15.8	$3.48 \times 10^3$
n-hexane	16.0	$3.90 \times 10^3$
n-heptane	16.3	$4.35 \times 10^3$
toluene	14.3	$3.88 \times 10^3$

Table 2.2 Van Laar constants,  $A_\gamma$  and  $B_\gamma$  in binary system.

component 1	component 2	$A_\gamma$	$B_\gamma$
n-pentane	n-hexane	0.01169	0.01737
n-pentane	n-heptane	0.008384	0.09081
n-pentane	toluene	0.1538	0.2329

Table 2.3 Evaporation constants used in the prediction model.

Sample	$\alpha_A$ [-]	$\beta_A$ [-]	$\alpha_B$ [-]	$\beta_B$ [-]	$k$ [m/s]
5-component liquid	0.634	15.2	$1.05 \times 10^3$	$3.62 \times 10^3$	$2.66 \times 10^{-4}$

Table 2.4 Mass transfer coefficient of hydrocarbon solvents.

Hydrocarbon solvents	Mass transfer coefficient, $k$ [m/s]
n-pentane	$3.64 \times 10^{-4}$
n-hexane	$2.70 \times 10^{-4}$
n-heptane	$2.63 \times 10^{-4}$
toluene	$2.32 \times 10^{-4}$
p-xylene	$2.19 \times 10^{-4}$

Table 2.5 Constants of the fitting – exponential curve.

Temperature, $T$ [°C]	$m$ [-]	$n$ [-]
10	$1.17 \times 10^{-4}$	3.09
15	$1.44 \times 10^{-4}$	3.02
20	$1.75 \times 10^{-4}$	2.96
25	$2.12 \times 10^{-4}$	2.90
30	$2.54 \times 10^{-4}$	2.84

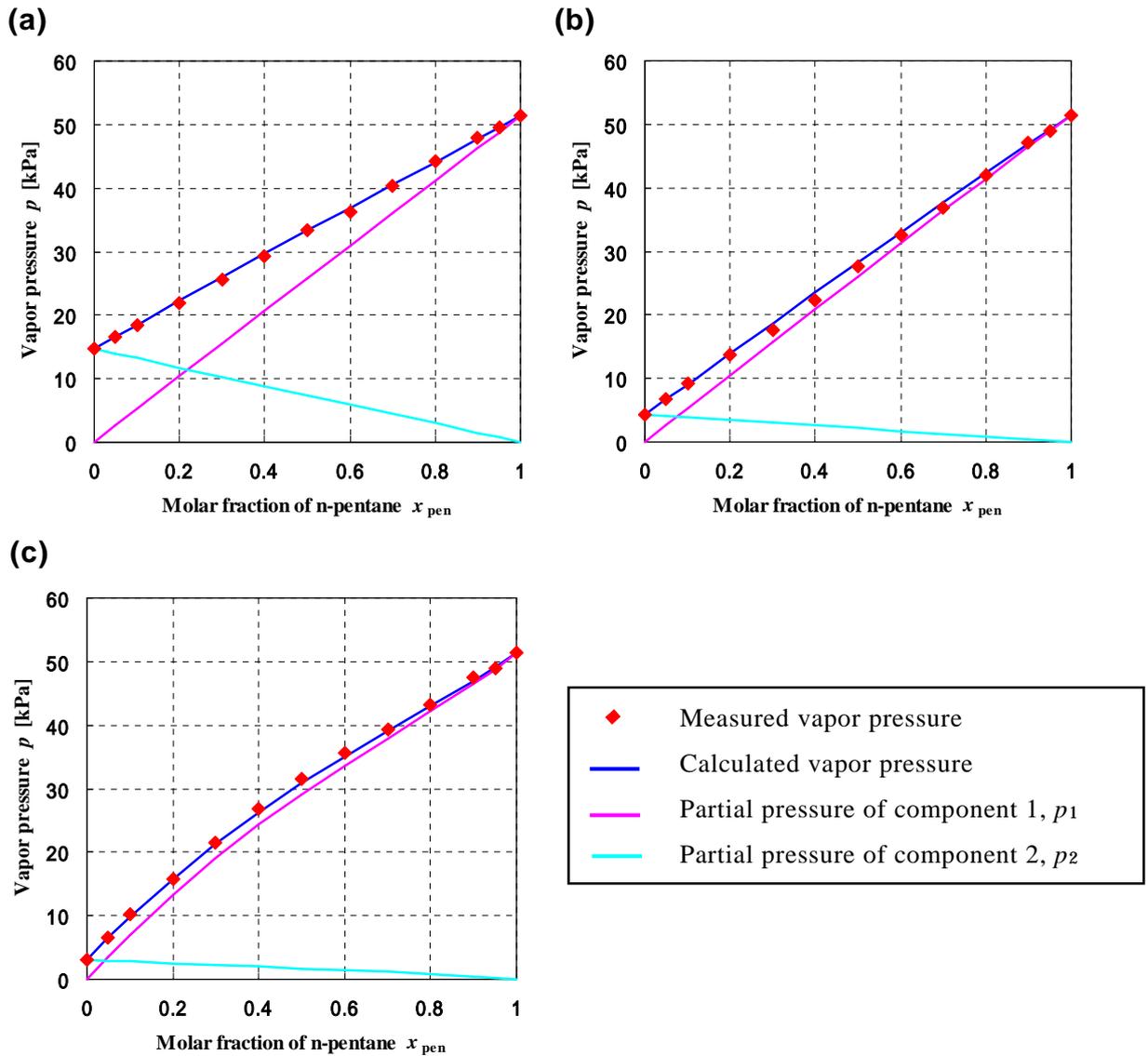


Fig. 2.1 Total pressure curves and partial pressure curves in binary system. (a) n-pentane/n-hexane. (b) n-pentane/n-heptane. (c) n-pentane/toluene.

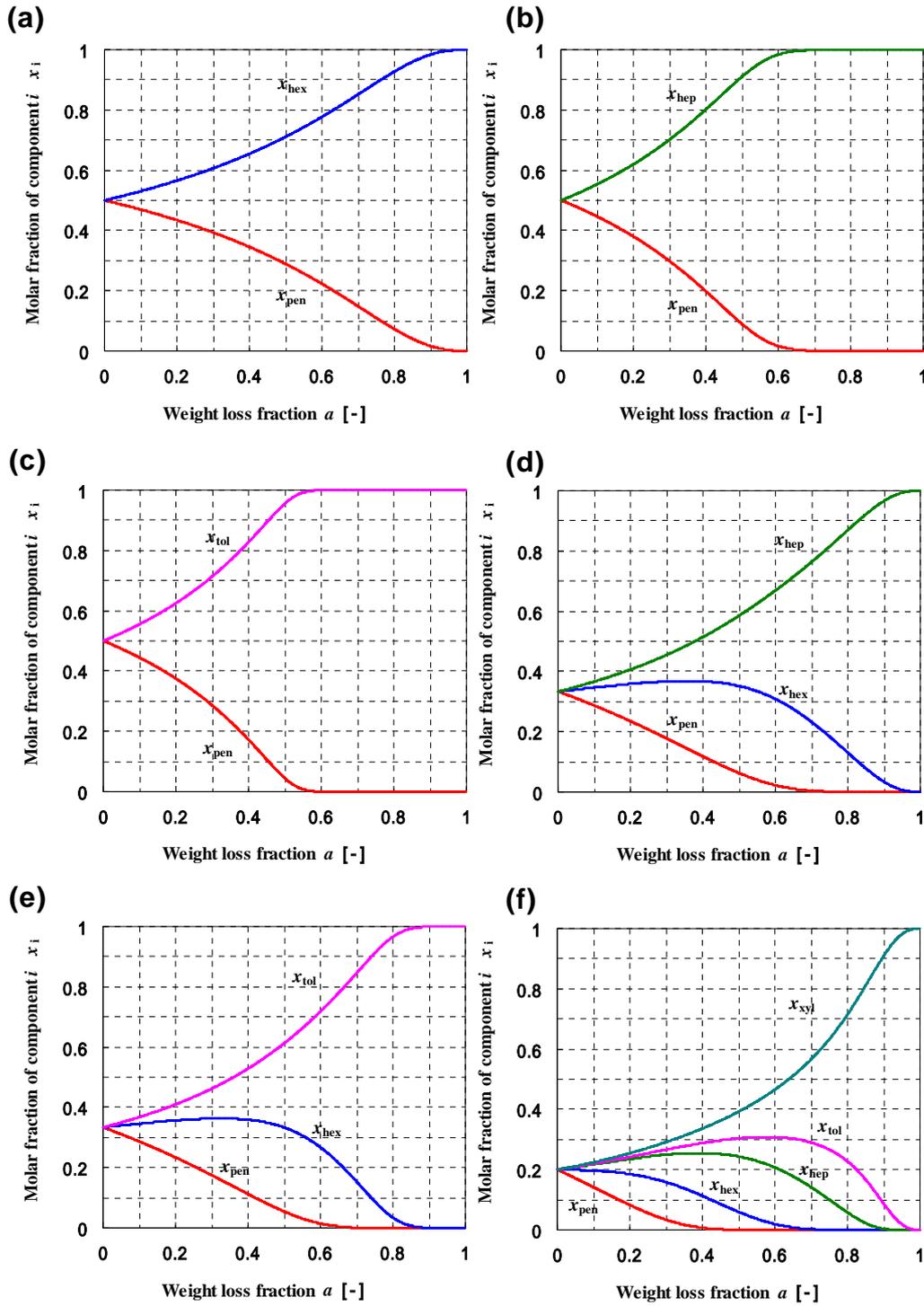


Fig. 2.2 Variation of molar fraction of each component in liquid phase with progress of evaporation. (a) Binary system (n-pentane/ n-hexane). (b) Binary system (n-pentane/ n-heptane). (c) Binary system (n-pentane/ toluene). (d) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane). (e) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ toluene). (f) 5-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane/ toluene/ p-xylene).

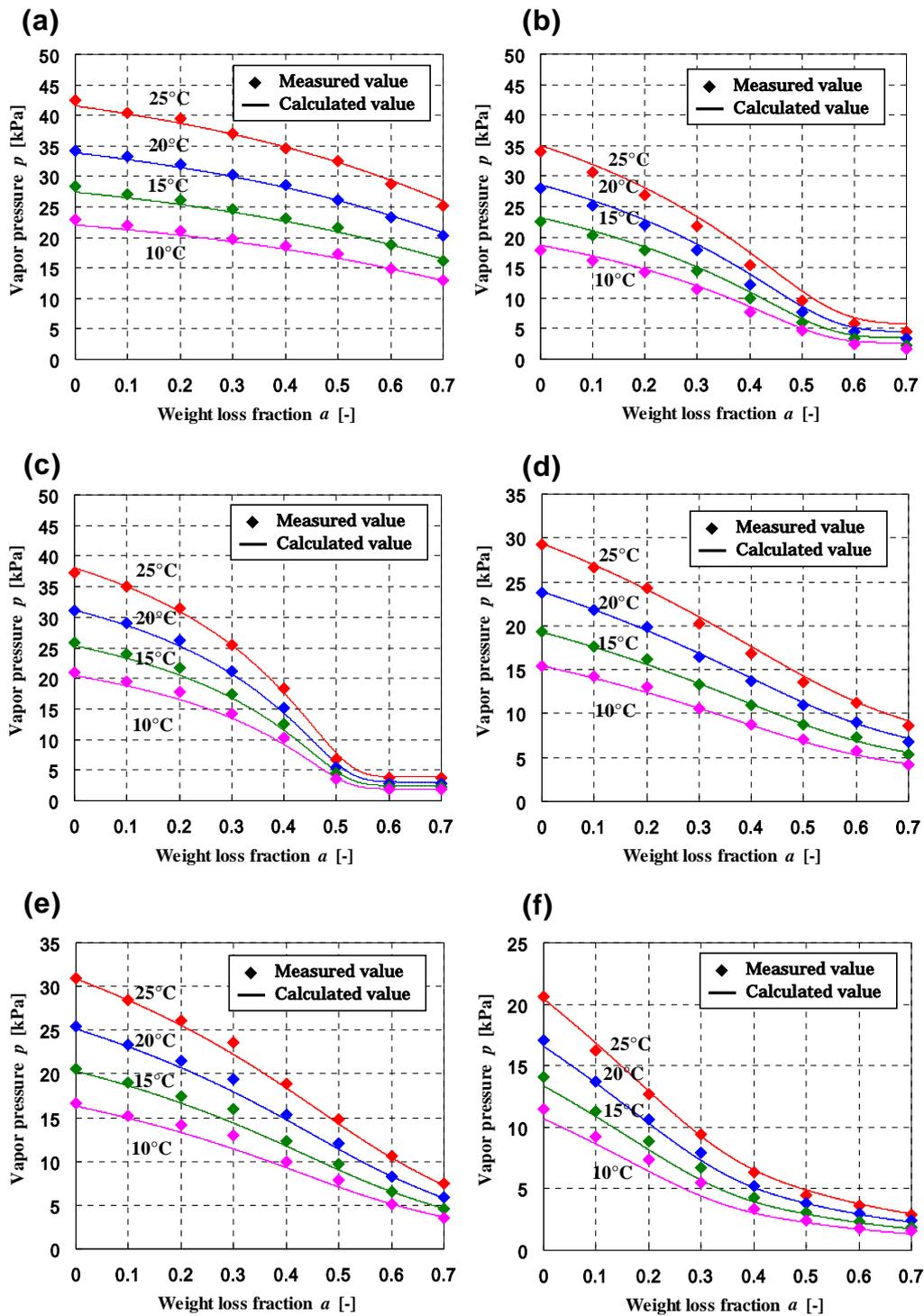


Fig. 2.3 Measured and calculated vapor pressure. (a) Binary system (n-pentane/n-hexane). (b) Binary system (n-pentane/n-heptane). (c) Binary system (n-pentane/toluene). (d) 3-component system (n-pentane/n-hexane/n-heptane). (e) 3-component system (n-pentane/n-hexane/toluene). (f) 5-component system (n-pentane/n-hexane/n-heptane/toluene/p-xylene)

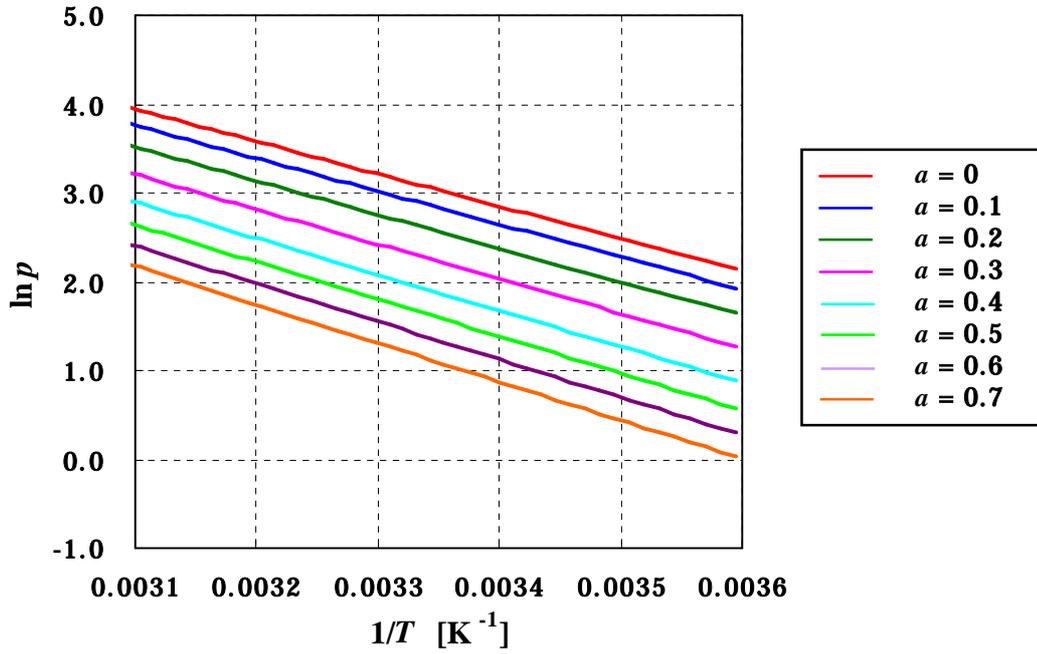


Fig. 2.5. Clausius-Clapeyron plots of 5-component liquid mixture.

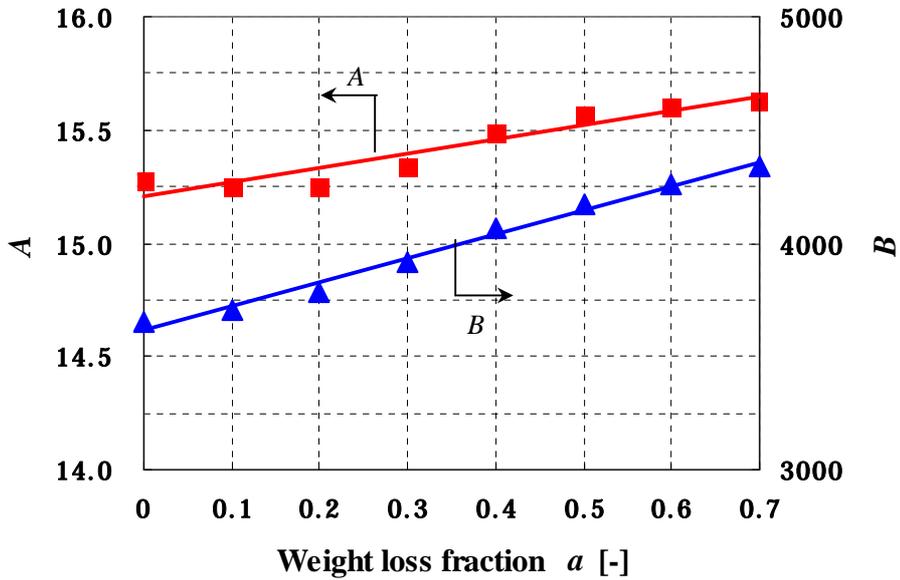


Fig. 2.6. Correlation of weight loss fraction with constants of Clausius-Clapeyron equation in 5-component liquid mixture.

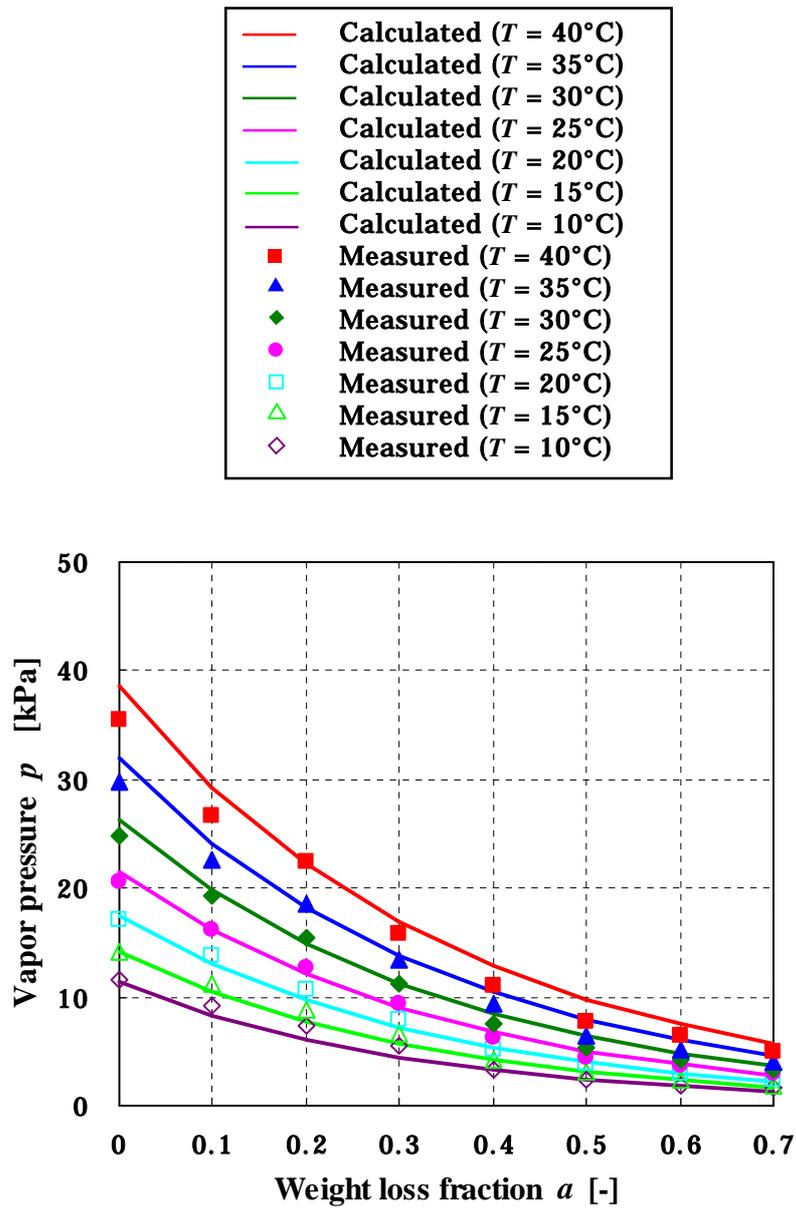


Fig. 2.7. Variation of vapor pressure with progress of evaporation in 5-component liquid mixture.

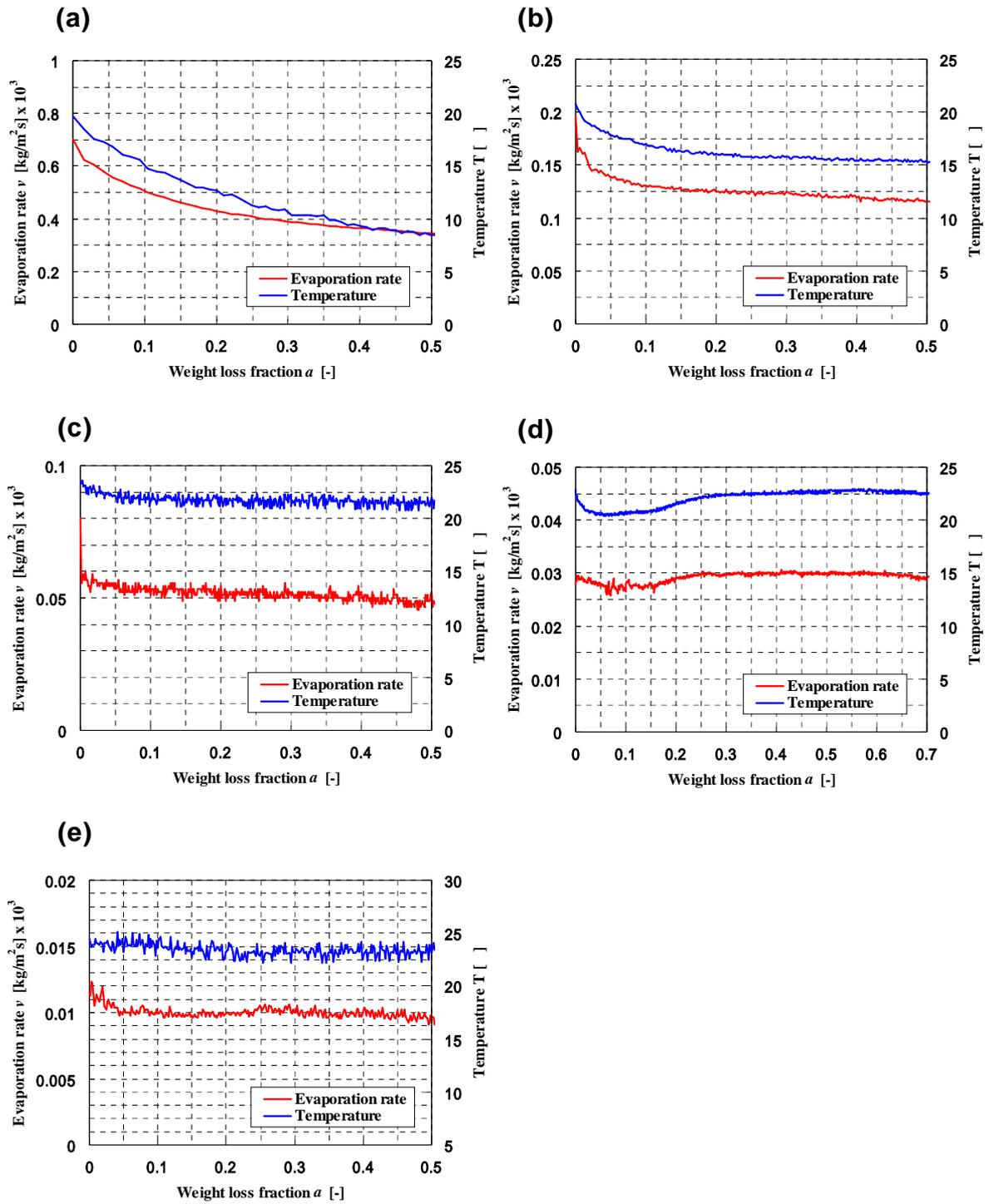


Fig. 2.7 Variation of evaporation rate and temperature with progress of evaporation (a) n-pentane. (b) n-hexane. (c) n-heptane. (d) toluene. (e) p-xylene.

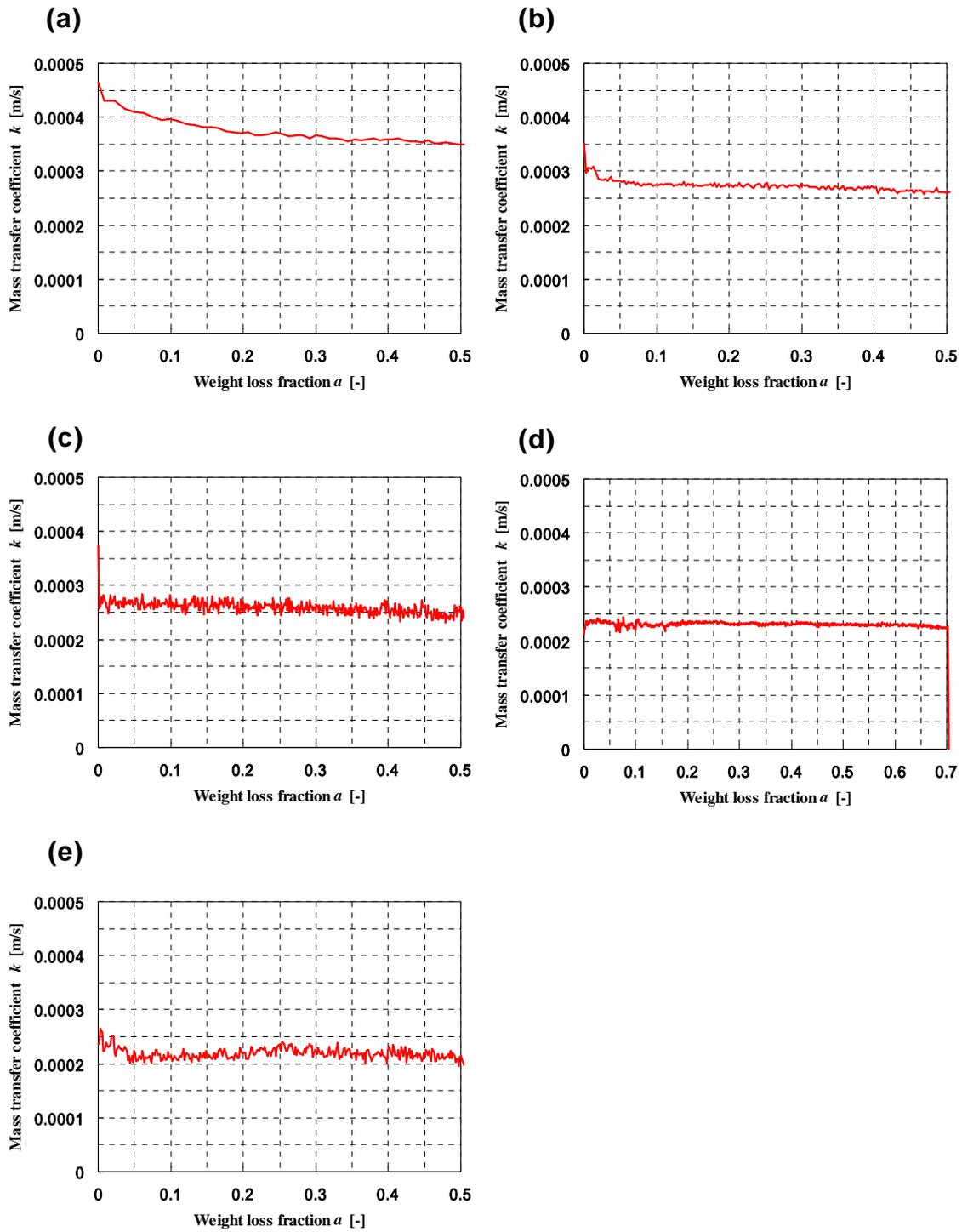


Fig. 2.8 Variation of mass transfer coefficient with progress of evaporation (a) n-pentane. (b) n-hexane. (c) n-heptane. (d) toluene. (e) p-xylene.

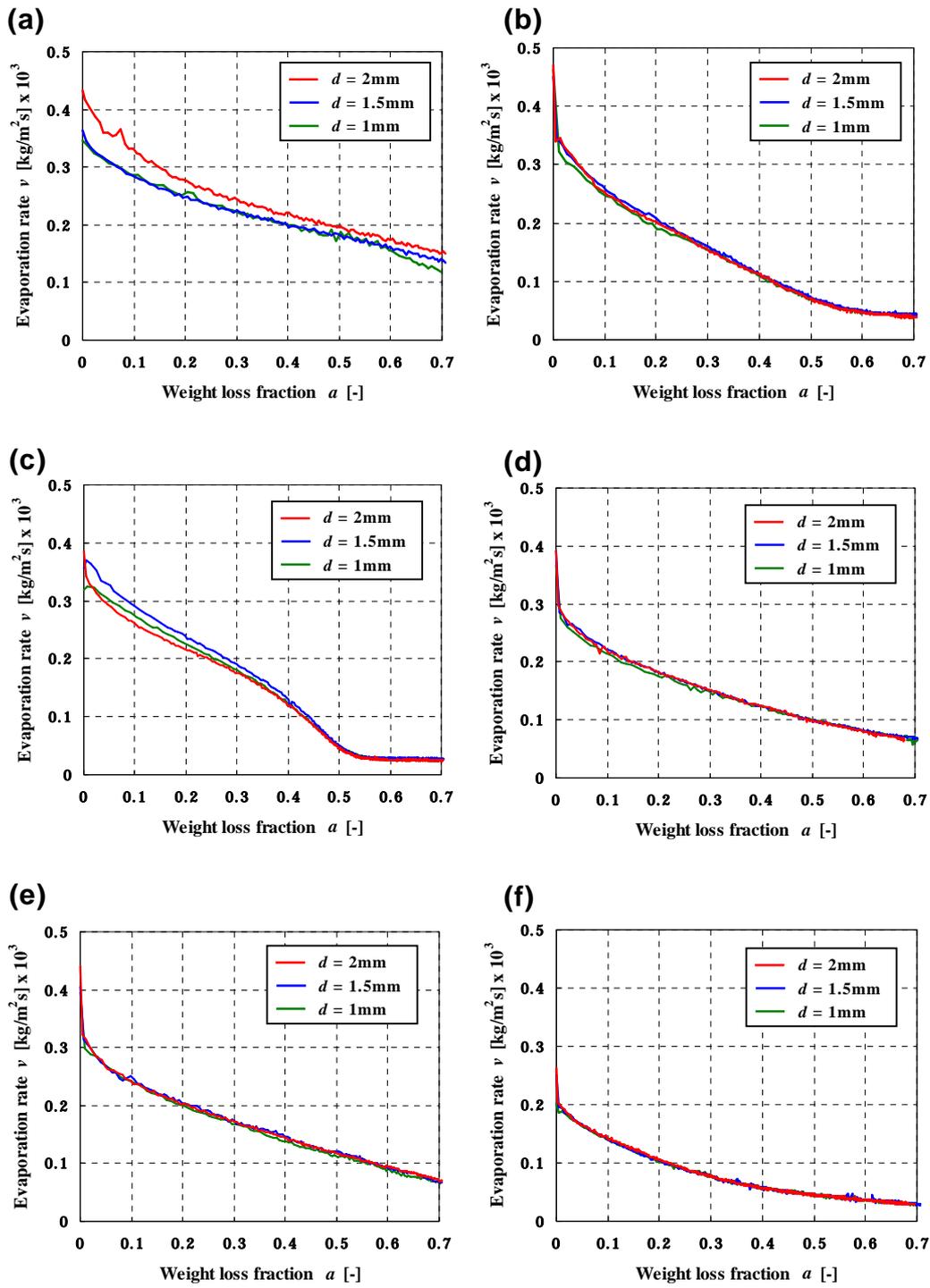


Fig. 2.9 Variation of evaporation rate with progress of evaporation (a) Binary system (n-pentane/ n-hexane). (b) Binary system (n-pentane/ n-heptane). (c) Binary system (n-pentane/ toluene). (d) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane). (e) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ toluene). (f) 5-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane/ toluene/ p-xylene).

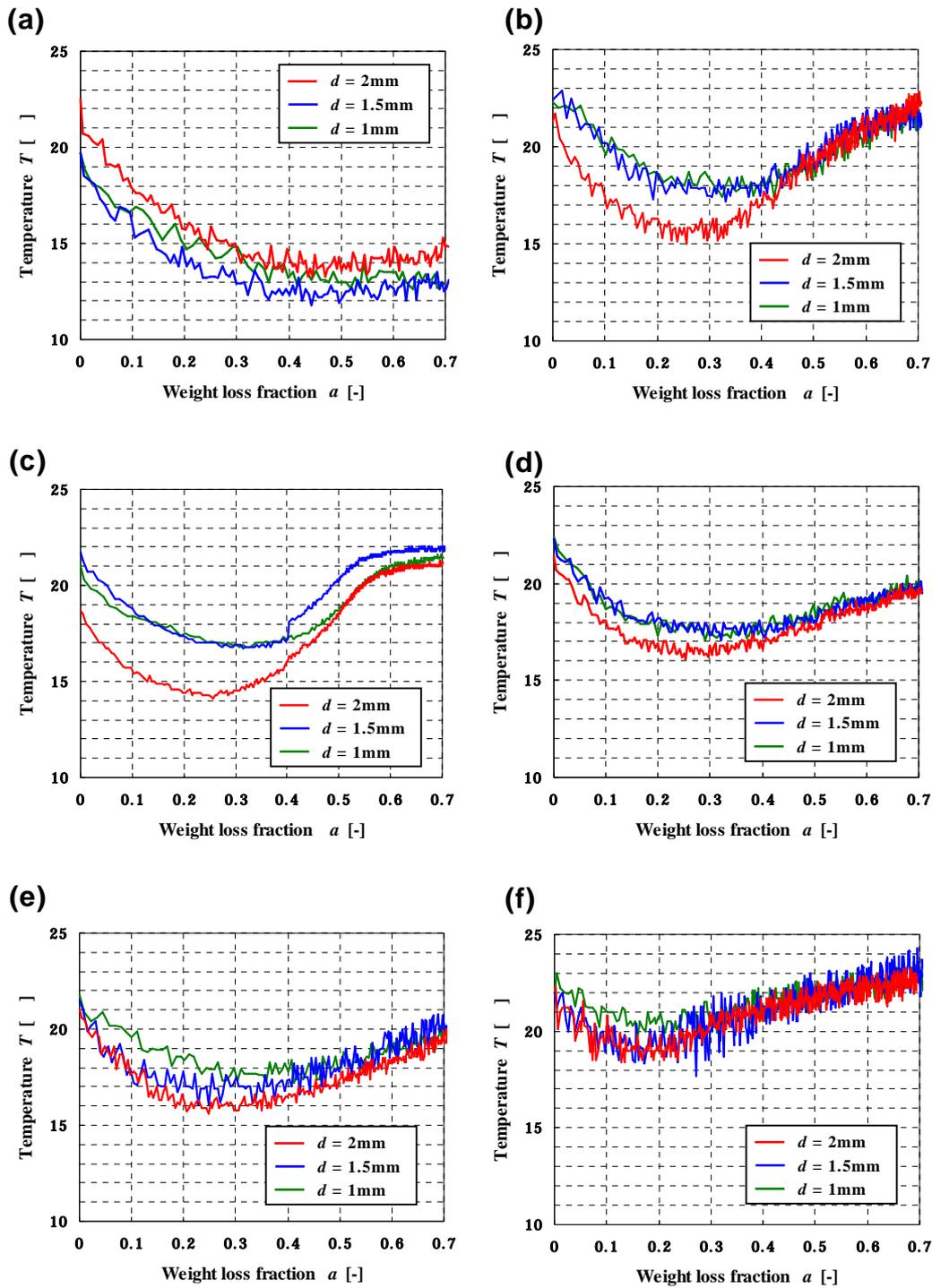


Fig. 2.10 Temperature histories of liquid mixture (a) Binary system (n-pentane/n-hexane). (b) Binary system (n-pentane/n-heptane). (c) Binary system (n-pentane/toluene). (d) 3-component system (n-pentane/n-hexane/n-heptane). (e) 3-component system (n-pentane/n-hexane/toluene). (f) 5-component system (n-pentane/n-hexane/n-heptane/toluene/p-xylene).

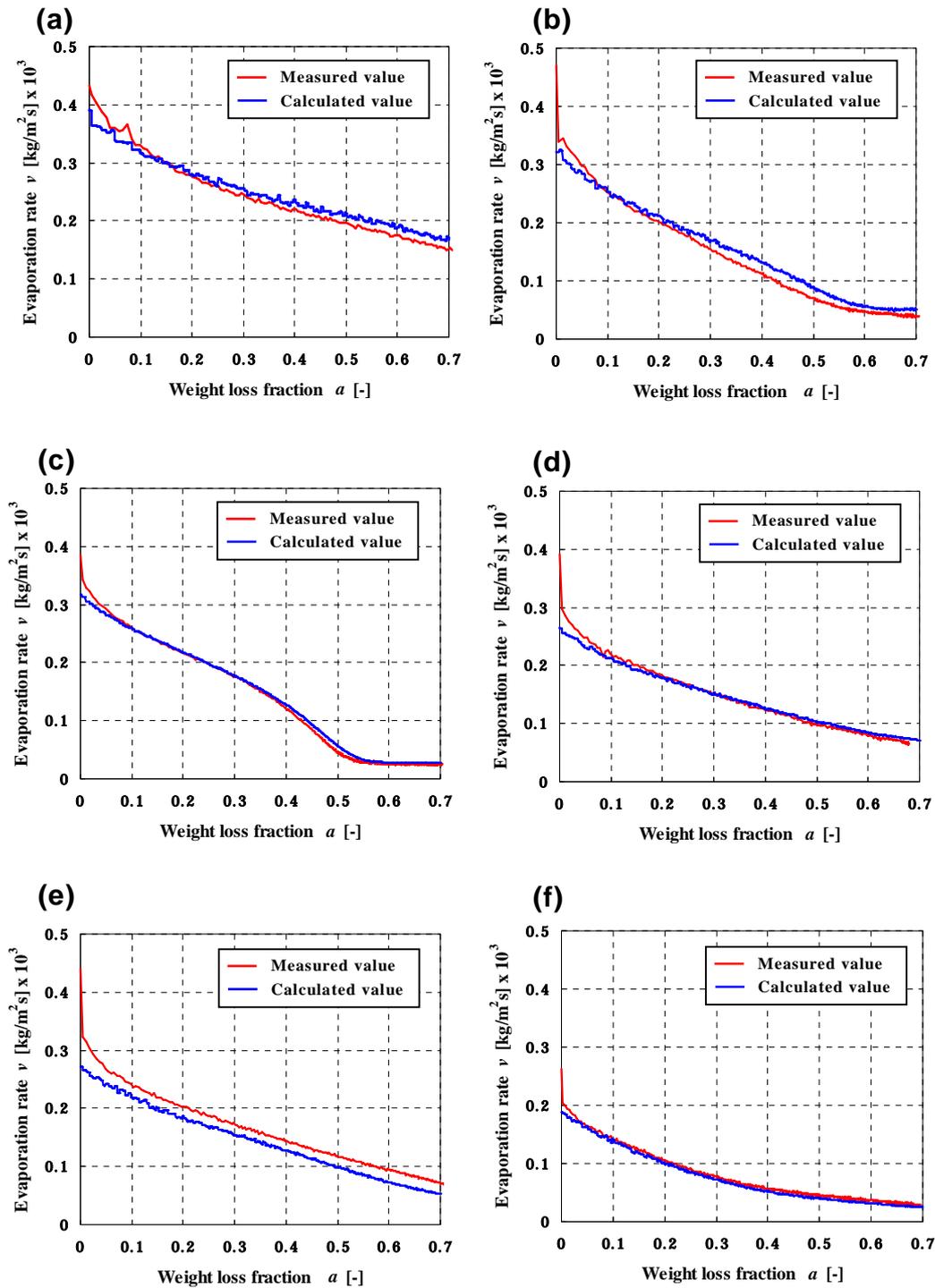


Fig. 2.11 Measured and calculated evaporation rate at the depth of 2mm (a) Binary system (n-pentane/ n-hexane). (b) Binary system (n-pentane/ n-heptane). (c) Binary system (n-pentane/ toluene). (d) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane). (e) 3-component system (n-pentane/ n-hexane/ toluene). (f) 5-component system (n-pentane/ n-hexane/ n-heptane/ toluene/ p-xylene).

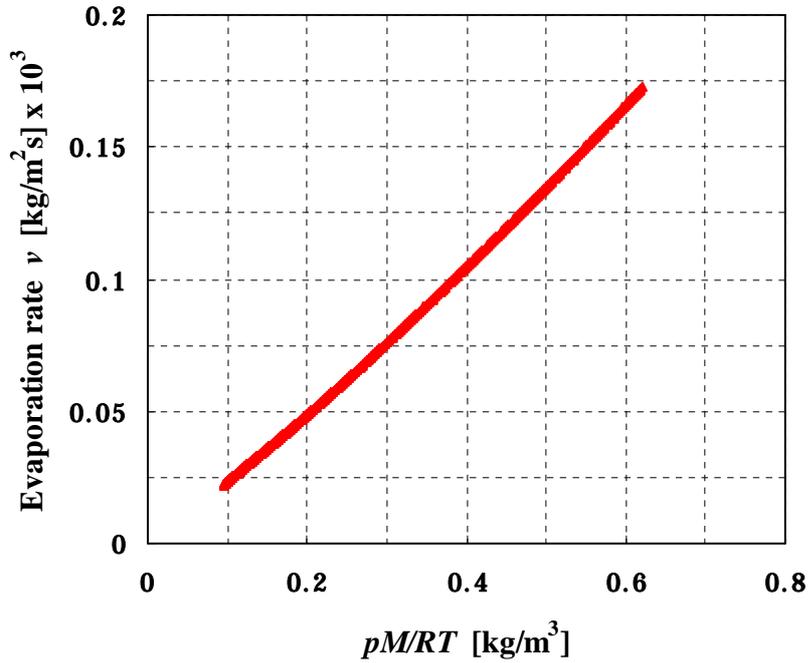


Fig. 2.12  $pM/RT - v$  plots of 5-component liquid mixture.

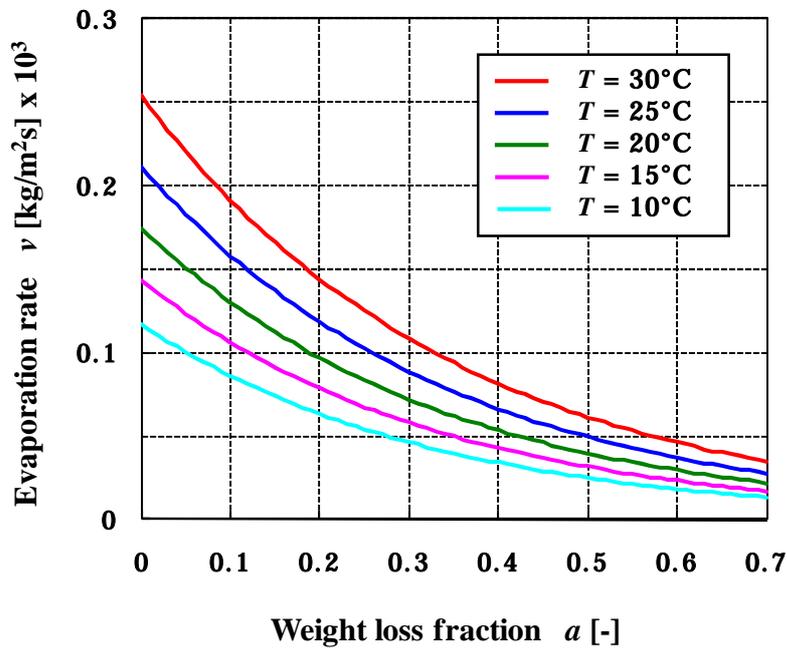


Fig. 2.13 Evaporation rate curves with varying temperature in 5-component liquid mixture.

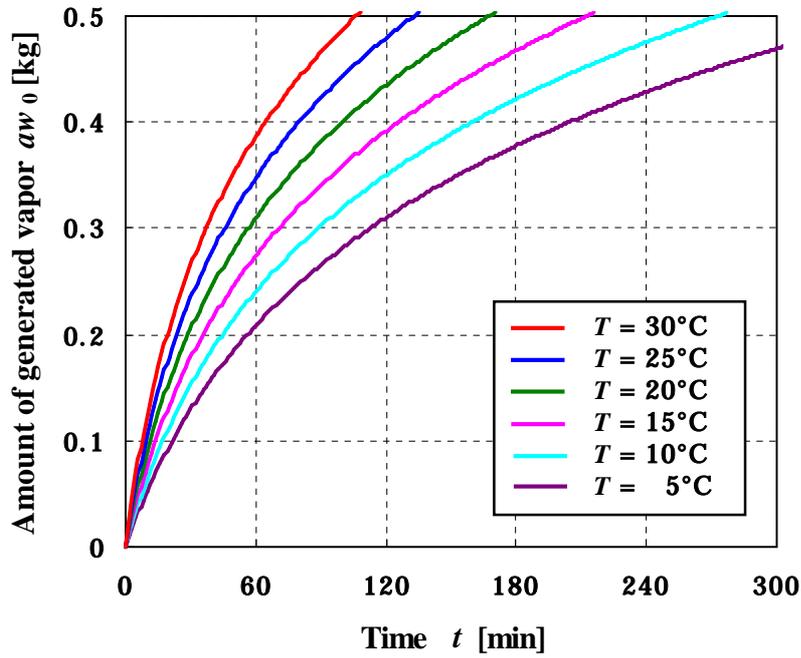


Fig. 2.15 Amount of generated vapor with varying temperature.  
 ( $S = 1\text{m}^2$ ,  $w_0 = 0.7\text{kg}$ )

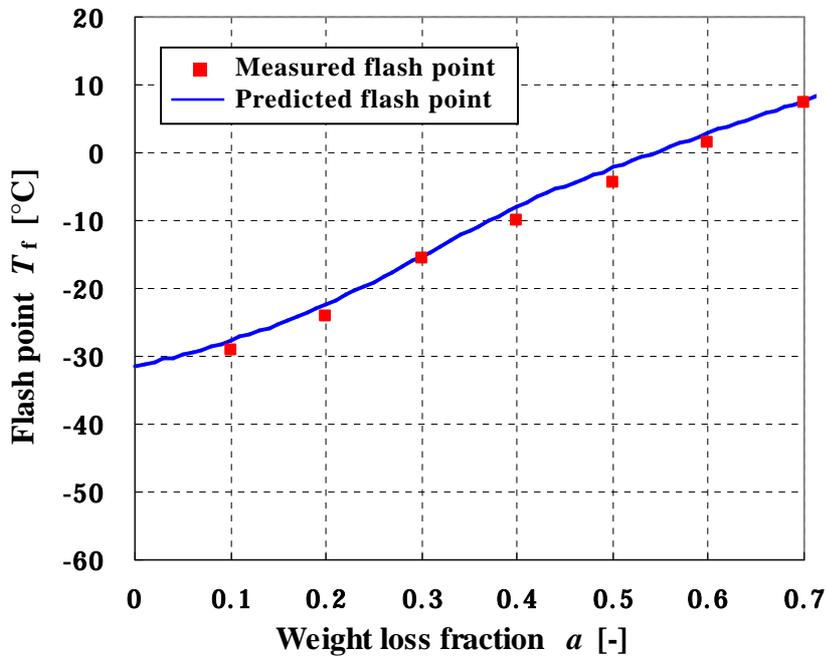


Fig. 2.16 Measured and predicted flash points of degraded samples.



## 第3章

# 蒸発の進行による自動車ガソリンの 蒸発特性の変化に関する検討

3.1 諸言	45
3.2 実験方法	45
3.2.1 試料の調製	45
3.2.2 蒸気圧測定	46
3.2.3 蒸発速度測定	46
3.2.4 引火点測定	46
3.3 結果と考察	47
3.3.1 蒸発による蒸気圧変化	47
3.3.2 蒸発による蒸発速度変化	48
3.3.3 ガソリン蒸気発生量の予測	49
3.3.4 蒸発による引火点変化	51
3.4 結言	52
第3章の参考文献	53

## 第3章 蒸発の進行による自動車ガソリンの蒸発特性の変化に関する検討

### 3.1 諸言

前章では、ガソリンを模擬した試料として、直鎖炭化水素および芳香族炭化水素を混合した2~5成分系混合液体を調製し、その蒸発の進行による蒸発特性の変化を測定した。蒸発により失われる蒸気成分の組成が活量係数を考慮した Raoult の法則に従うと仮定した蒸発モデルにより、蒸発の進行による液相中の成分組成変化を予測し、蒸発率と蒸気圧の関係および蒸発率と蒸発速度の関係について定量的な考察を行った。これにより、床面に液体を散布した条件では、蒸発速度は蒸気圧と比例関係にあることが明らかにした。また、5成分系混合液体では、蒸発速度は蒸発率の指数関数で近似できることを明らかにし、任意の蒸発条件における混合液体蒸発量の予測式として、蒸発量と時間の関係式を導出した。

既往の研究では、原油や原油を模擬した多成分系混合液体散布面からの蒸発量を予測する式が報告されており<sup>1-7)</sup>、散布油面からの蒸発量が時間の対数で表されることが実験的に明らかにされている<sup>8-10)</sup>。

しばしば放火における助燃剤として使用される自動車ガソリンは、C4 から C8 の脂肪族炭化水素(パラフィンとナフテン)と C7 から C9 の芳香族炭化水素(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、C3-ベンゼン類)を主な成分とし、100種類以上の成分より構成される多成分系混合液体である<sup>11,12)</sup>。また、原油の産地や製品ロットにより、その成分構成は変動する。そのため、前章で示した蒸発モデルによる混合液体の成分組成変化の予測手法をそのままガソリンに適用し、その成分組成変化を完全に解明することは困難であることが予想される。したがって、散布ガソリンの危険性評価には、蒸発進行による蒸気圧および蒸発速度の変化を直接測定し、そのデータを基にして蒸気発生量を予測する手法が適当であると考えられる。

本章では、自動車用レギュラーガソリンとハイオクガソリンを試料に用いて、蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。蒸発率と蒸気圧および蒸発率と蒸発速度の関係を定量的に考察し、任意の蒸発条件における時間とガソリン蒸発量の関係式を導出した。また、蒸発率と蒸気圧の関係から得られる蒸発変性ガソリンの引火点予測式についても検証した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試料の調製

ガソリンスタンドで購入した自動車用レギュラーガソリン2種類(以下、レギュラーガソリン A およびレギュラーガソリン B と呼ぶ)及びハイオクガソリンを金属トレイに入れ、約 20 で自然に蒸発させることにより、蒸発率  $a$  が 0.1~0.7(ガソリン B については 0.1~0.5)の変性ガソリン試料を蒸発率 0.1 間隔で作成し、蒸気圧測定お

よび引火点測定に用いた。

### 3.2.2 蒸気圧測定

調製した変性ガソリン試料について、5 ～ 50 まで(ガソリン B については、10 ～ 40 まで) 5 間隔で蒸気圧を測定した。蒸気圧の測定は、田中科学製自動蒸気圧試験器 AVP-30D により行った。試料ポンベに事前に十分に冷却した試料約 30ml を入れ、蒸気を発生させる空間となる空気室を取り付ける。空気室は、5 に保った水槽中に開口部を下にして十分な時間浸漬した後、水槽浴から取り出し、空気室内の空気が温まらないように手早く試料ポンベと接合する。空気室と接合した試料ポンベを 5 に保った水槽に入れ、ポンベ内の試料と空気の温度が一定となるまで振とうし、ポンベ内の圧力上昇を測定した。測定後、水槽の温度を 5 上昇させ、水温が安定した後、ポンベ内の圧力上昇を測定することを設定上限温度まで繰り返した。空気室と接合した状態で試料ポンベを加熱すると、空気室内の空気の膨張によりポンベ内の圧力が上昇する。そのため、試料が満たされていない空のポンベを用いて、初期空気温度からの上昇によるポンベ内の圧力上昇を予め測定し、この圧力上昇分を測定されたポンベ内の圧力上昇値から差し引くことにより、試料の蒸気圧を得た。

### 3.2.3 蒸発速度測定

軽質成分が損失しないように、密栓をして冷暗所に保管した新品状態のガソリンを試料として、蒸発速度を測定した。蒸発速度は、蒸発による重量変化を測定することにより求めた。重量変化の測定は、ザルトリウス製荷重計 CP4202S(最小秤量:0.01g)で行った。液体試料を正方形の金属トレイ(底面積:0.1m<sup>2</sup>)に入れ、荷重計の上に乗せて蒸発させ、重量減少量を測定した。蒸発実験は、液厚  $d$  を変えて( $d = 1, 2, 3$  mm)、室温約 20℃、ドラフトチャンバー内でファンを運転せずに無風条件下で行った。荷重は、10 秒間隔で PC にデータを取り込み、蒸発率が 0.7 に到達するまでの時間変化を測定した。また、直径 80 $\mu$ m の熱電対を容器底面に設置し、液体試料の温度変化を測定した。

### 3.2.4 引火点測定

調製した変性ガソリン試料について引火点を測定した。引火点は、田中理化器製自動引火点試験器を用いて測定した。試料カップに 50ml の蒸発変性試料を入れ、蓋をかぶせ密閉する。1℃/min の昇温速度で試料を加熱しながら、0.5℃ 間隔で、試料カップ蓋ののぞき穴から口火を近づけ、閃光を発した温度を記録する。試料カップに試料を入れた蓋をした以後の操作は自動で行われる。各蒸発変性試料について、予備試験を 1 回を行い、閃光を発した温度を予期引火点とした。その後、予期引火点よりも 5 低い温度を測定開始温度に設定して、試験を 3 回を行い、記録された着火温度のうち最

も温度を引火点とした。なお、冷却ユニットの冷却能力により、 $-30^{\circ}\text{C}$  以下の引火点は測定できなかった。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 蒸発による成分組成変化

レギュラーガソリン A, B およびハイオクガソリンの蒸発試料の温度変化を Fig. 1 に示す。各試料の蒸気圧が温度の上昇につれて大きくなり、同じ温度では蒸発率の高い試料ほど蒸気圧が小さくなった。式(3.1)に示す Clausius – Clapeyron の式は、多成分系混合油においても成り立つことが報告されており<sup>8,13)</sup>、第2章で取り扱った5成分系混合液体でも成り立つことを確認している。

$$\ln p = A - B/T \quad (3.1)$$

$p$  は蒸気圧 [kPa]、 $T$  は絶対温度 [K]、 $A$  および  $B$  は Clausius–Clapeyron 定数である。

そこで、蒸気圧の対数  $\ln p$  を絶対温度  $1/T$  の逆数に対してプロットして、Fig. 3.2 に示す。 $1/T - \ln p$  プロットは、良い直線性を示すことから、ガソリンにおいても Clausius – Clapeyron の式により、温度と蒸気圧の関係を説明できることが分かった。 $1/T - \ln p$  プロットを最小二乗法により直線近似し、切片と傾きから Clausius – Clapeyron の式の蒸気圧定数  $A$ 、 $B$  をそれぞれ得た。

Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  を蒸発率  $a$  に対してプロットし、Fig. 3.3 に示す。これらのプロットから、Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  は蒸発率  $a$  と線形関係にあることが分かった。これらのプロットの近似直線から得られる傾き  $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$  と切片  $\beta_A$ 、 $\beta_B$  により、Clausius–Clapeyron 定数  $A$ 、 $B$  と蒸発率  $a$  の関係は次式のように与えられる。

$$A = \alpha_A a + \beta_A \quad (3.2)$$

$$B = \alpha_B a + \beta_B \quad (3.3)$$

以後、 $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$ 、 $\beta_A$ 、 $\beta_B$  を蒸気圧定数[-]と呼ぶ。

式(3.2)および式(3.3)を式(3.1)の Clausius – Clapeyron の式に代入すると、蒸気圧  $p$  と蒸発率  $a$  の関係は次のように得られる。

$$\ln p = (\alpha_A - \alpha_B / T)a + (\beta_A - \beta_B / T) \quad (3.4)$$

$$p = \exp(\beta_A - \beta_B / T) \exp\{(\alpha_A - \alpha_B / T)a\} \quad (3.5)$$

式(3.5)のように、蒸発の進行による蒸気圧の変化は、温度  $T$  が一定であれば、蒸発率  $a$  の指数関数で表すことができる。レギュラーガソリン A, B およびハイオクガソリンの蒸気圧定数  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  の値を Table 3.1 に示す。これらの値と式(3.5)から得られる蒸発による蒸気圧の変化曲線を Fig.3.4 に示す。ガソリンは多くの成分で構成されていることから、蒸発の進行により低沸点成分が失われて徐々に成分組成が変化し、結果として、ガソリン蒸気圧の変化は蒸発率の指数関数で表されると考えられる。

### 3.3.2 蒸発による蒸発速度変化

荷重計により測定した各蒸発実験のガソリン蒸発量の時間変化を Fig. 3.5 に示す。蒸発速度  $v$  [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ]は、 $a = 0.3$  では 10 秒間隔の重量減少から、 $a > 0.3$  では 60 秒間隔の重量減少から求めた。蒸発速度の時間変化を Fig. 3.6 に示す。ガソリン蒸発速度は、時間の経過により低下するが、液厚の小さい条件では、液厚が大きい条件に比べ、低沸点成分が速く失われることから、蒸発速度の低下が速い。次に、各蒸発実験における蒸発速度と液温の蒸発率に対する変化を Fig. 3.7 および Fig. 3.8 に示す。蒸発速度は、蒸気圧、つまり液温の変化を大きく受けることから、蒸発実験中の液温変化が異なる実験を単純に比較することはできないが、Fig. 3.7 に示す異なる液厚の蒸発速度曲線はほぼ重なっていることから、蒸発率と蒸発速度の関係は、液厚に依存しないことが予想された。

前章で、多成分系混合液体の蒸気圧  $p$  と蒸発速度  $v$  の関係は、次のように比例関係にあることを示した。

$$v = kpM / RT \quad (3.6)$$

$k$  は物質移動係数 [ $\text{m}/\text{s}$ ]、 $p$  は蒸気圧 [ $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$ ]、 $M$  は分子量 [ $\text{kg}/\text{mol}$ ]、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J}/\text{molK}$ )、 $T$  は絶対温度 [ $\text{K}$ ]である。

ここで、ガソリンの平均分子量は蒸発の進行によらずに  $0.08 \text{ kg}/\text{mol}$  で一定であると仮定し、実測した液温と式(3.5)により計算した蒸気圧  $p$  を用いて  $pM/RT$  を計算する。得られた  $pM/RT$  に対して蒸発速度  $v$  をプロットして、Fig. 3.9 に示す。これらのプロットは良い直線性を示したことから、ガソリンにおいても式(3.6)が成り立つことが確認された。 $pM/RT - v$  プロットの近似直線の傾きを最小二乗法によって求めることによって得られた物質移動係数  $k$  の値を Table 3.2 に示す。物質移動係数  $k$  の値は、同一ガソリンであればほぼ同じであるが、液厚が大きくなるとわずかながら上昇する傾向が見られた。この原因としては、液厚違いによって液相中の蒸発成分の拡散速度に違いが生じるためと考慮されるが、床面に散布されるケースでのガソリン液面厚さは一般に  $0.5 \text{ mm}$  程度であることが知られ<sup>14)</sup>、床面状態が異なっても液厚の大きさは今回行った実験条件の範囲を大きく外れることはないと考えられるので、同一ガソリンで

あれば物質移動係数は一定であると考え、液厚を変えて行った蒸発実験の平均値を求め、以降の考察に使用した。

なお、得られた物質移動係数  $k$  は、十分に広い空間で静かに蒸発させた条件下での値であり、有風条件下では物質移動係数  $k$  が大きく変化することが予測されることに留意しなければならない。

式(3.5)と式(3.6)を組み合わせることにより、蒸発速度と蒸発率の関係は下式のように表される。

$$v = \frac{1000kM \exp(\beta_A - \beta_B/T)}{RT} \exp\{(\alpha_A - \alpha_B/T)a\} \quad (3.7)$$

式(3.7)により、温度  $T$  が一定であれば、蒸発速度  $v$  は、液厚、つまり蒸発面積や液量に依存せず、蒸発率  $a$  の指数関数で表されることが示された。式(3.7)において、定数となる指数関数の係数と蒸発率  $a$  の係数をそれぞれ  $m$  および  $-n$  とすると、式(3.7)は次のように書き直せる。

$$v = m \exp(-na) \quad (3.8)$$

10～30℃におけるレギュラーガソリン A, B およびハイオクガソリンの蒸発速度定数  $m$ ,  $n$  の値を計算し、Table 3.3 に示す。得られた  $m$ ,  $n$  の値と式(3.8)により、予測される3種類のガソリンの10～30℃における蒸発速度変化を予測し、その蒸発速度曲線を Fig. 3.10 に示す。このように、ある温度条件の蒸発速度データと温度-蒸気圧特性データがあれば、任意の温度条件におけるガソリンの蒸発速度変化を予測することが可能である。

### 3.3.3 ガソリン蒸気発生量の予測

ガソリン蒸発速度は単位面積・微小時間あたりの重量減少量であるから、ガソリン蒸発速度  $v$  は式(3.9)のとおり表される。

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} \quad (3.9)$$

$S$  は蒸発面積 [m<sup>2</sup>]、 $w_0$  は液体初期重量 [kg]、 $w$  は液体重量 [kg] である。

前節の式(3.8)で明らかにしたように、ガソリン蒸発速度と蒸発率の関係は液厚といたった蒸発条件に依存せず、ガソリン蒸発速度  $v$  は蒸発率  $a$  の指数関数で表わされる。

式(3.8)を式(3.9)式に代入することにより、式(3.10)が得られる。

$$-\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} = m \exp(-a) \quad (3.10)$$

また，重量変化と蒸発率変化の関係

$$dw = -w_0 da \quad (3.11)$$

より，蒸発率と時間の関係は，

$$e^{na} da = \frac{mS}{w_0} dt \quad (3.12)$$

と表される．

式(3.12)の初期条件，

$$t = 0, a = 0 \quad (3.13)$$

より，式(3.12)の両辺を積分すると，時間と蒸発率  $a$  及び蒸発量  $aw_0$  の関係式が得られる．

$$a = \frac{1}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (3.14)$$

$$aw_0 = \frac{w_0}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (3.15)$$

可燃性蒸気発生量は時間の対数で表され，前章の5成分系混合液体と同様に，ガソリンの蒸発速度予測式も，Fingas が提唱した実験的蒸発量予測式<sup>8)</sup>と一致する結果となった．式(3.15)により，定数  $m, n$  の値が既知となれば任意の蒸発条件におけるガソリン蒸気発生量を予測することができる．例として，3種のガソリンを任意の条件で散布した場合の蒸発量の時間変化を Fig. 3.11 ~ 3.13 に示す．

時間と蒸発面積の積をガソリン初期重量で除した  $St/w_0$  を単位面積時間  $\theta$  [ $\text{m}^2\text{s}/\text{kg}$ ] として定義することにより，式(3.14)は下式のように書き直される．

$$a = \frac{1}{n} \ln \{ mn\theta + 1 \} \quad (3.16)$$

式(3.14)を用いて，規格化した時間である単位面積時間  $\theta$  と蒸発率  $a$  の関係を図示することにより，ガソリン散布面積やガソリン量，つまり液厚に依存しない蒸発特性曲線を作成することができる．Fig. 3.14 に，3種のガソリンの  $10 \sim 30^\circ\text{C}$  におけるガソリン蒸発特性曲線を示す．蒸発条件と時間から単位面積時間を計算し，蒸発特性曲

線から蒸発率を読み取ることにより，任意の時間経過後のガソリン蒸発量を予測可能となる．

さらに，式(3.14)を式(3.8)に代入することにより，蒸発速度  $v$  と時間  $t$  の関係式が得られる．

$$v = \frac{m}{mn \frac{S}{w_0} t + 1} \quad (3.17)$$

式(3.17)の分母において，時間  $t$  が十分に大きくなれば 1 は無視することができ，ガソリン蒸発速度  $v$  は時間  $t$  の逆数の関係にあることがわかった．

### 3.3.4 蒸発による引火点変化

引火点においては，ガソリン液面上のガソリン蒸気濃度は，ガソリン蒸気 - 空気混合気の燃焼下限界濃度 1.4vol%<sup>15)</sup> と等しいと仮定する．ガソリン液面上のガソリン蒸気濃度，つまりガソリンの飽和蒸気圧濃度が 1.4vol% となるガソリンの蒸気圧は 1.4kPa であることから，変性ガソリン試料の温度と蒸気圧の関係を表す式(3.5)により，蒸発率が  $a$  である変性ガソリン試料の引火点  $T_f$  は，式(3.18)で求められる．

$$T_f = \frac{\alpha_B a + \beta_B}{\alpha_A a + \beta_A - \ln(1.4)} \quad (3.18)$$

式(3.18)を用いて、3種類のガソリンの 0~0.7 までの変性ガソリン試料の予測引火点を求めた。引火点の測定結果と予測引火点を Fig. 3.15 に示す。

Fig. 3.15 に示すように，引火点の予測値は実測結果とほぼ一致した．蒸発率が 0.2 以下の変性ガソリンは引火点が -30°C 以下であり，測定できなかった。新品ガソリンの引火点は -30°C 以下であるが，蒸発が進行するにつれて，室温程度まで引火点が上昇することが明らかとなった。

また，変性ガソリン試料の温度と蒸気圧の関係を表す式(3.5)から，ガソリン蒸気圧が大気圧と等しくなる温度を計算することによって，ガソリンの沸点を計算した．式(3.5)の蒸気圧  $p$  に 101.3 kPa を代入し変形することによって，蒸発率が  $a$  である変性ガソリンの沸点  $T_b$  は式(3.19)のように計算される．

$$T_b = \frac{\alpha_B a + \beta_B}{\alpha_A a + \beta_A - \ln(101.3)} \quad (3.19)$$

ガソリン蒸発率と沸点の関係図を Fig. 3.16 に示す．このように，温度とガソリン蒸気圧の関係式を用いることによって，ガソリン蒸留における留出点の変化を予測することができる．

### 3.4 結言

散布ガソリンの危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸発特性を明らかにすることを目的として、3種類の市販自動車ガソリンを用いて、蒸発によりガソリンの成分組成を変化させた蒸発変性試料を作成して、蒸気圧および引火点を測定した。また、蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。変性ガソリン試料の温度-蒸気圧特性を Clausius - Clapeyron の式に当てはめ、Clausius-Clapeyron 定数  $A, B$  を求めることにより、ガソリンの蒸発の進行による蒸気圧変化を明らかにした。得られたガソリンの温度-蒸気圧特性と蒸発実験データから、蒸発率とガソリン蒸発速度の関係を明らかにし、任意の蒸発条件における時間とガソリン蒸発量の関係について検討した。さらに、変性ガソリンの引火点と沸点の予測式についても検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 変性ガソリン試料の蒸気圧と温度の関係を Clausius - Clapeyron の式に当てはめて得られた Clausius-Clapeyron 定数  $A, B$  は、蒸発率  $a$  と線形関係にあることを確認し、蒸気圧  $p$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。この関係式を用いて、温度  $T$  と蒸発率  $a$  が既知であれば、蒸気圧  $p$  を予測可能であることを示した。
- (2) ガソリンの床面散布を想定した条件では、蒸発率と蒸発速度の関係は、蒸発面積や液量、液厚といった蒸発条件に依存しないことを確認した。また、蒸発率と蒸気圧の関係式から、液温データを用いて蒸気圧を計算し、蒸発速度  $v$  は蒸気圧  $p$  と線形関係にあることを確認した。直線プロットの傾きから物質移動係数  $k$  を求め、蒸発率  $a$  と蒸気圧  $p$  の関係式から、蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。
- (3) 蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式から、ガソリン蒸発量  $aw_0$  は時間の対数関数で表わされることを示した。時間  $t$  と蒸発面積  $S$  の積を初期ガソリン重量  $w_0$  で除した値を単位面積時間  $\theta$  [ $\text{m}^2\text{s}/\text{kg}$ ] と定義し、蒸発率  $a$  との関係を図示することにより、蒸発条件に依存しない蒸発特性曲線を作成することができた。この図は、任意の蒸発条件における蒸発量の予測に有用である。
- (4) 蒸発率  $a$  と温度  $T$  と蒸気圧  $p$  の関係式から、変性ガソリン試料の引火点および沸点を予測する手法を提案し、蒸発の進行によるガソリンの引火点および沸点の変化が予測可能であることを示した。

第3章の参考文献

- 1) W. Stiver and D. Mackay : “ Evaporation rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures ”, Environ. Sci. Technol. , **18**, 834-840 (1984).
- 2) M.H. Fallah and R.M. Stark : “ Random model of evaporation of oil at sea, The science of the total environment ” , Vol.5, 95-109 (1976), Elsevier, Amsterdam.
- 3) M.F. Fingas : “ A literature review of the physics and predictive modeling of oil spill evaporation ” , J. Hazard. Mater., **42**, 157-175 (1995).
- 4) S.R Goodwin, D. Mackay and W.Y. Shiu : “ Characterization of the evaporation rates of complex hydrocarbon mixture under environmental condition ” , Can. J. Chem. Eng., **54**, 290-294 (1976).
- 5) D. Mackay and R. S. Matsugu : “ Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water ” , Canadian Journal of Chemical Engineering , **51**, 434-439 (1973).
- 6) J.R. Payne and G.D McNabb Jr. : “ Weathering of petroleum in the marine environment ” , Marine Technol. Soc. J., **18**, 24-42 (1984).
- 7) A.V. Tkalin : “ Evaporation of petroleum hydrocarbon from films on a smooth sea surface ” , Oceanology of the Academy of Science of the USSR, **26**, 473-474 (1986).
- 8) M.F. Fingas : “ Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time ” , J. Hazard. Mater., **56**, 227-236 (1997).
- 9) M.F. Fingas : “ Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: II. Boundary layer regulation, J. Hazard. Mater. ” , **57**, 41-58 (1998).
- 10) M.F. Fingas : “ Modelling evaporation using that are not boundary-layer regulated, J. Hazard. Mater. ” , **107**, 27-36 (2004).
- 11) 秋山賢一 ,小野村恵子 ,田宮幸子 ,五十嵐信男 : “ 市販ガソリンの炭化水素組成 ” , 自動車研究 , **14**, 57-59 (1992)
- 12) 金子タカシ : “ ガソリン品質の市場調査結果 ” , 日石レビュー , **40**, 100-126 (1998)
- 13) P. C. Blocker : “ Spreading and evaporation of petroleum products on water ” , Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Harbour Conference, Antwerp, Belgium, 911-919 (1964).
- 14) A. D. Putorti, Jr. et al. : “ Flammable and Combustible Liquid Spill/Burn Patterns ” , NIJ Report 604-00 (2001).
- 15) V. Baburauskas : “ Ignition Handbook ” , 849-853 (2003), Fire Science Publishers, A division of Fire Science and Technology Inc., Issaquah, WA.

Table 3.1 Slopes and intercepts of the approximate straight lines of A and B.

Type of gasoline	Slope of A	Intercept of A	Slope of B	Intercept of B
	$\alpha_A$	$\beta_A$	$\alpha_B$	$\beta_B$
Regular gasoline A	2.51	14.0	$2.23 \times 10^3$	$2.96 \times 10^3$
Regular gasoline B	1.49	14.1	$1.74 \times 10^3$	$3.03 \times 10^3$
High-octane gasoline	3.40	14.1	$2.14 \times 10^3$	$3.10 \times 10^3$

Table 3.2 Mass transfer coefficient of gasoline.

Type of gasoline	Mass transfer coefficient, $k$ [m/s]			
	$d = 1\text{mm}$	$d = 2\text{mm}$	$d = 3\text{mm}$	Mean value
Regular gasoline A	$2.66 \times 10^{-4}$	$2.90 \times 10^{-4}$	$3.34 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-4}$
Regular gasoline B	-	$3.15 \times 10^{-4}$	-	$3.15 \times 10^{-4}$
High-octane gasoline	$3.00 \times 10^{-4}$	$3.42 \times 10^{-4}$	$3.88 \times 10^{-4}$	$3.43 \times 10^{-4}$

Table 3.3 Constants of  $a - v$  curves,  $m$  and  $n$ .

Temperature $T$ [°C]	Regular gasoline A		Regular gasoline B		High-octane gasoline	
	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]
30	$6.52 \times 10^{-4}$	5.18	$6.06 \times 10^{-4}$	4.25	$5.24 \times 10^{-4}$	3.66
25	$5.62 \times 10^{-4}$	5.30	$5.21 \times 10^{-4}$	4.35	$4.49 \times 10^{-4}$	3.78
20	$4.83 \times 10^{-4}$	5.44	$4.46 \times 10^{-4}$	4.45	$3.82 \times 10^{-4}$	3.90
15	$4.12 \times 10^{-4}$	5.58	$3.79 \times 10^{-4}$	4.55	$3.24 \times 10^{-4}$	4.03
10	$3.50 \times 10^{-4}$	5.72	$3.20 \times 10^{-4}$	4.66	$2.72 \times 10^{-4}$	4.16

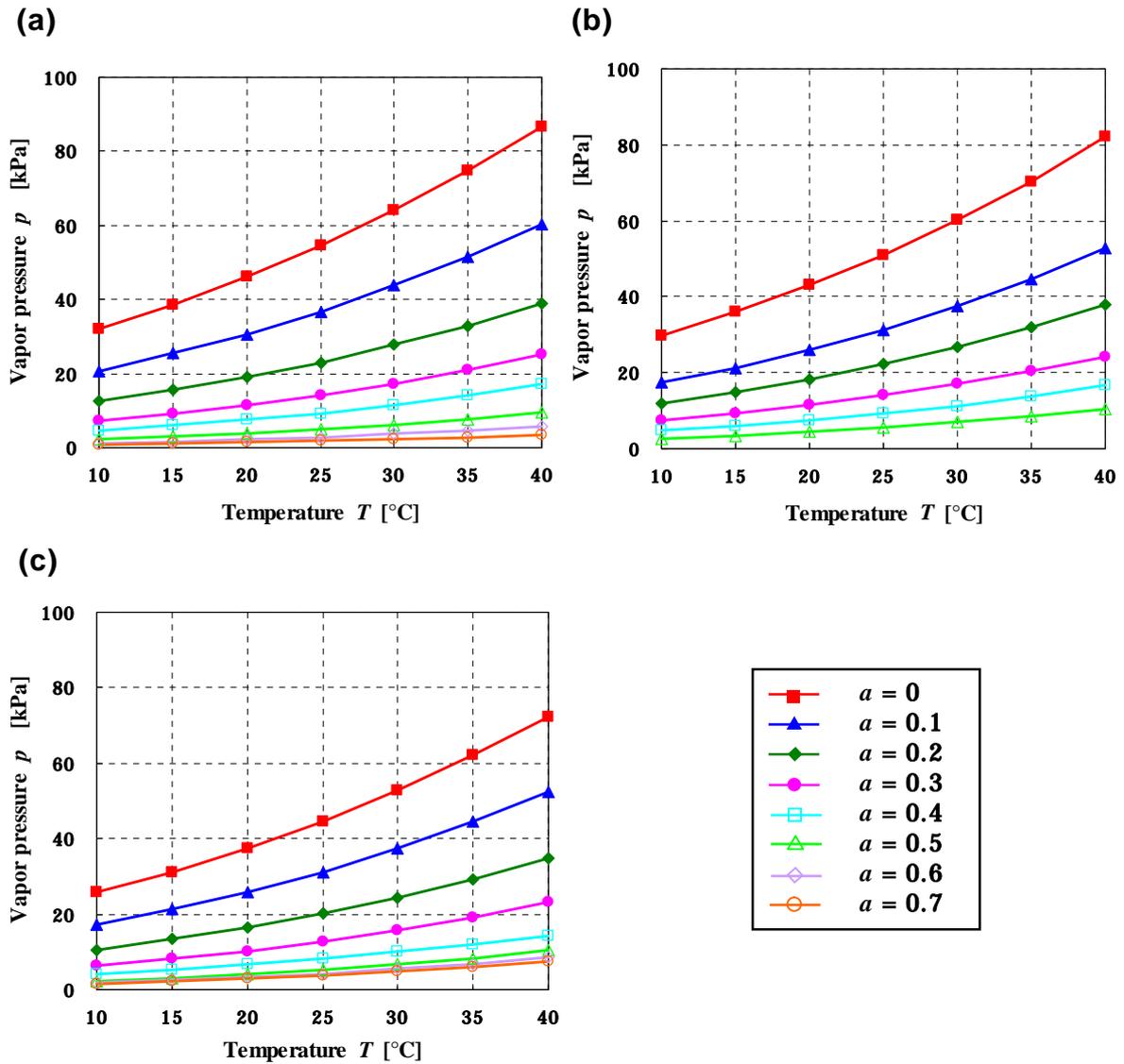


Fig. 3.1. Temperature changes in vapor pressure of degraded samples of gasoline. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

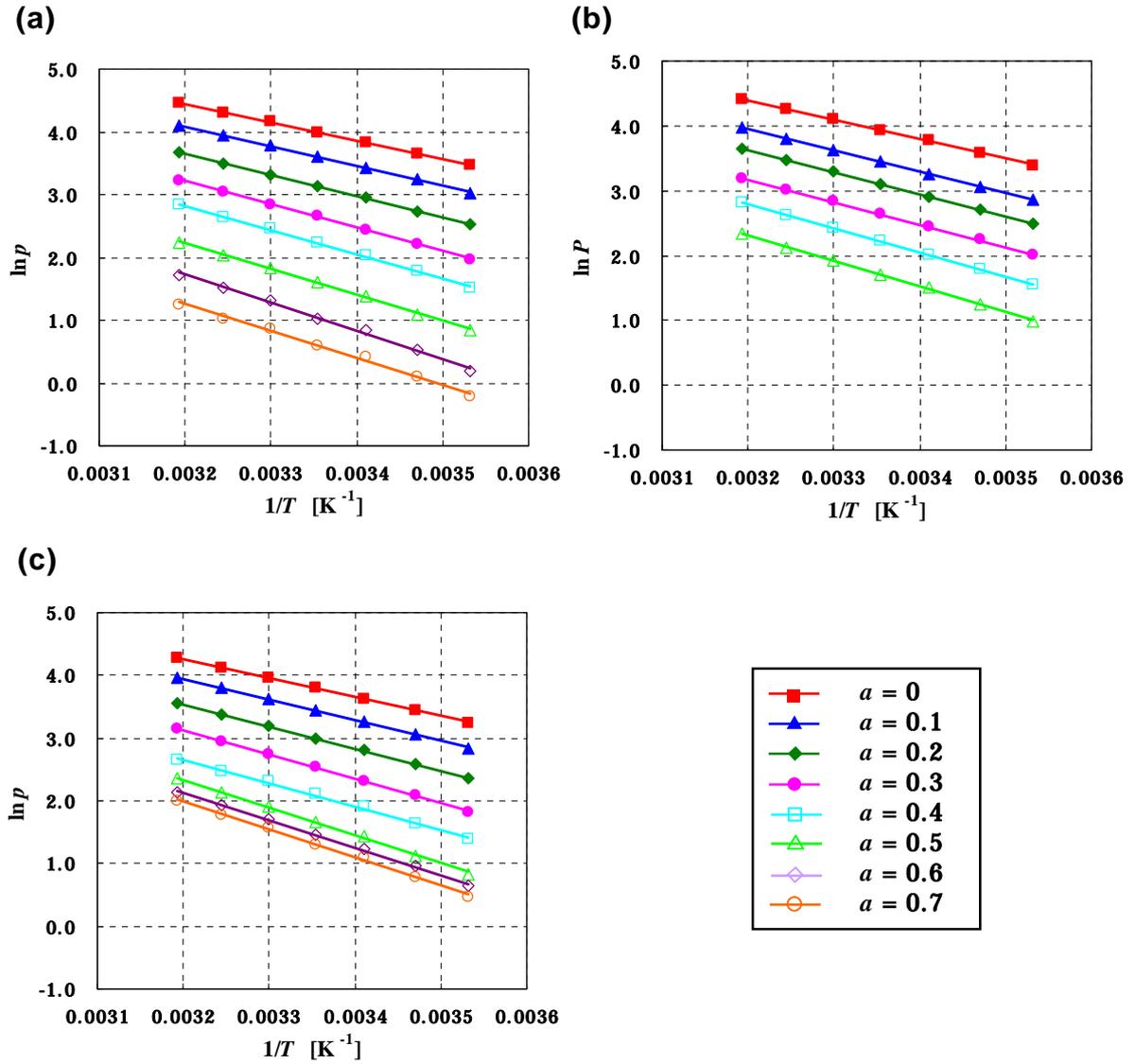


Fig. 3.2. Clausius-Clapeyron plots of degraded samples. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

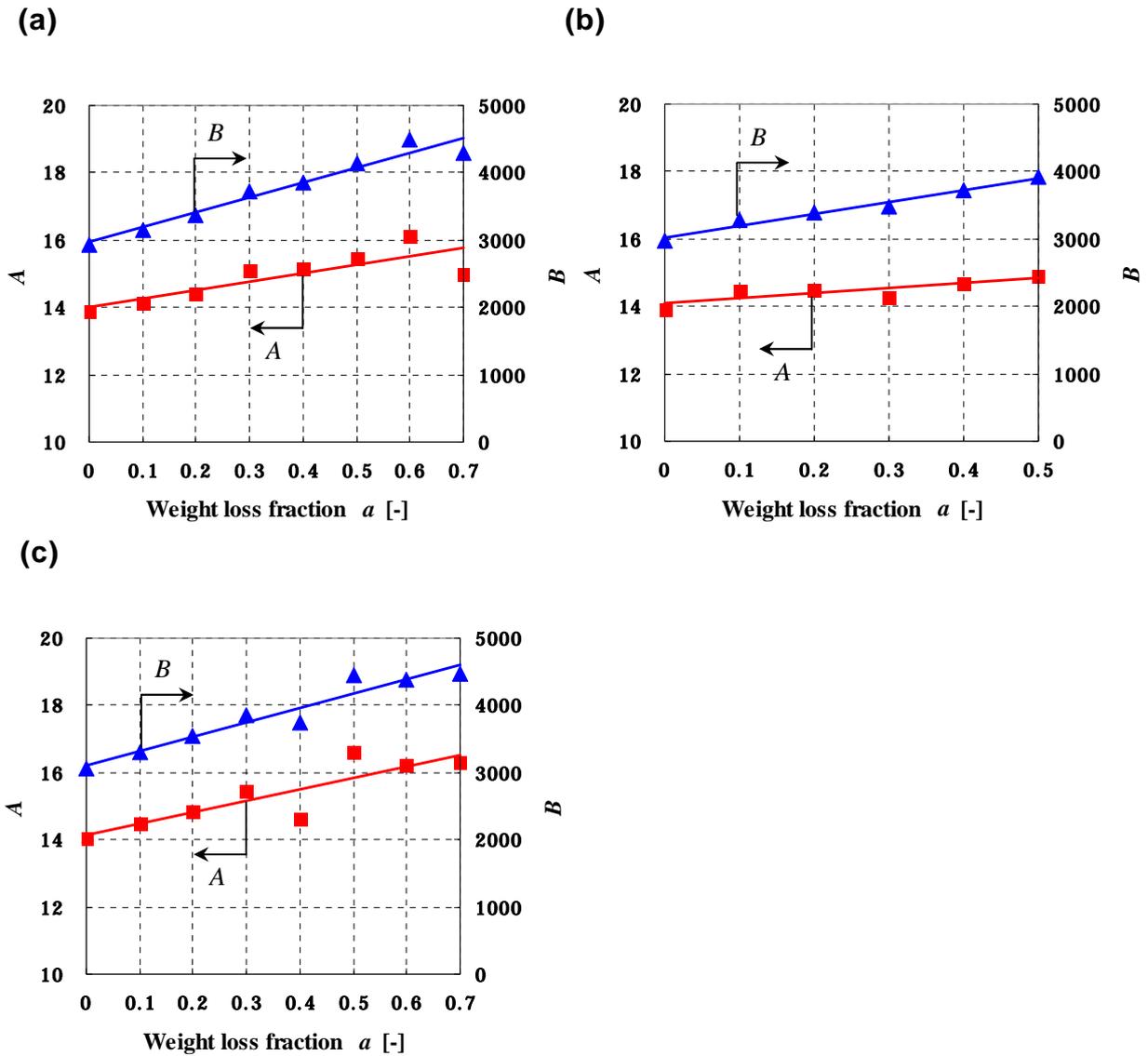


Fig. 3.3. Correlation of weight loss fraction with constants of Clausius-Clapeyron equation. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

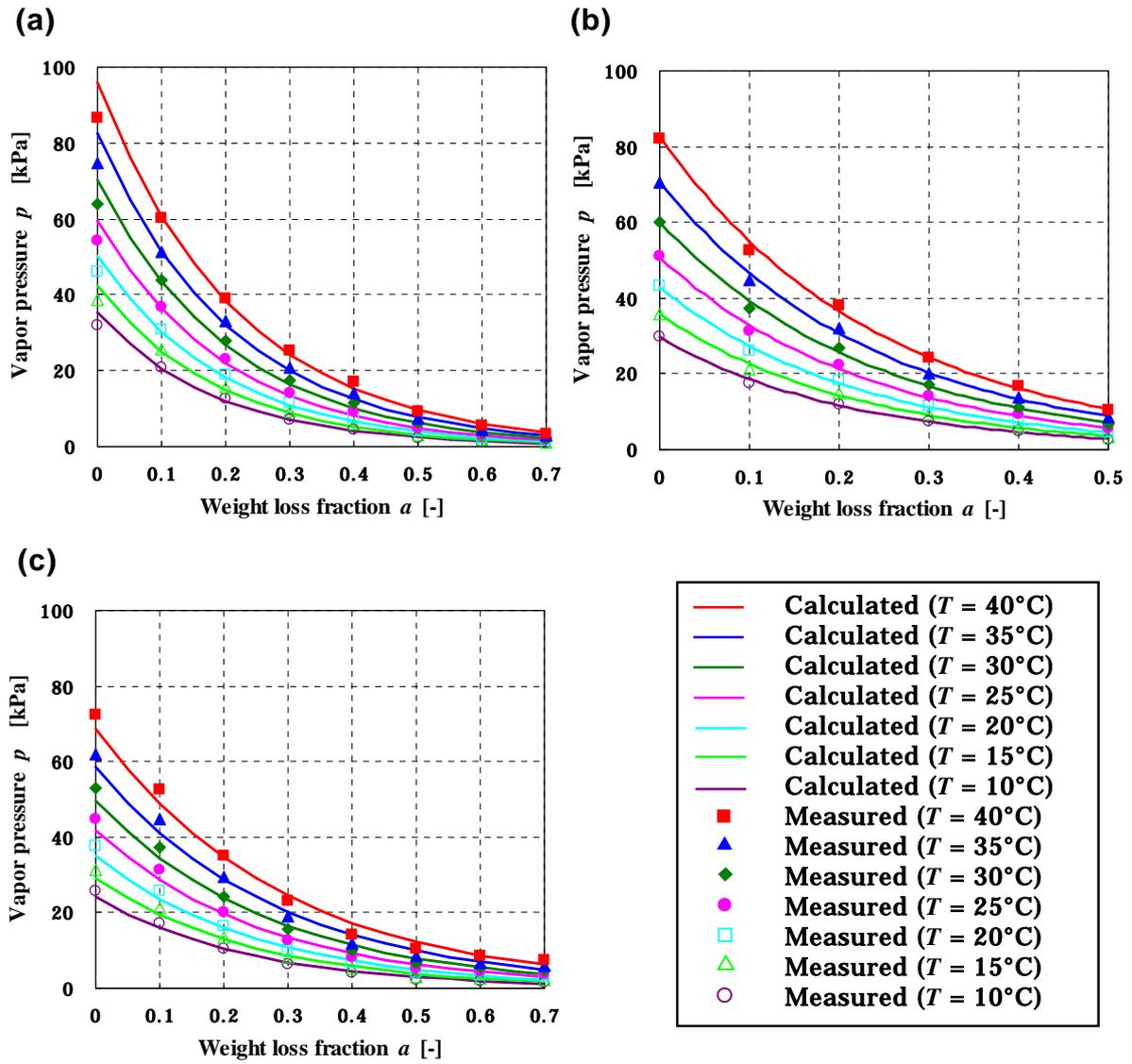


Fig. 3.4. Variation of vapor pressure with progress of evaporation. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

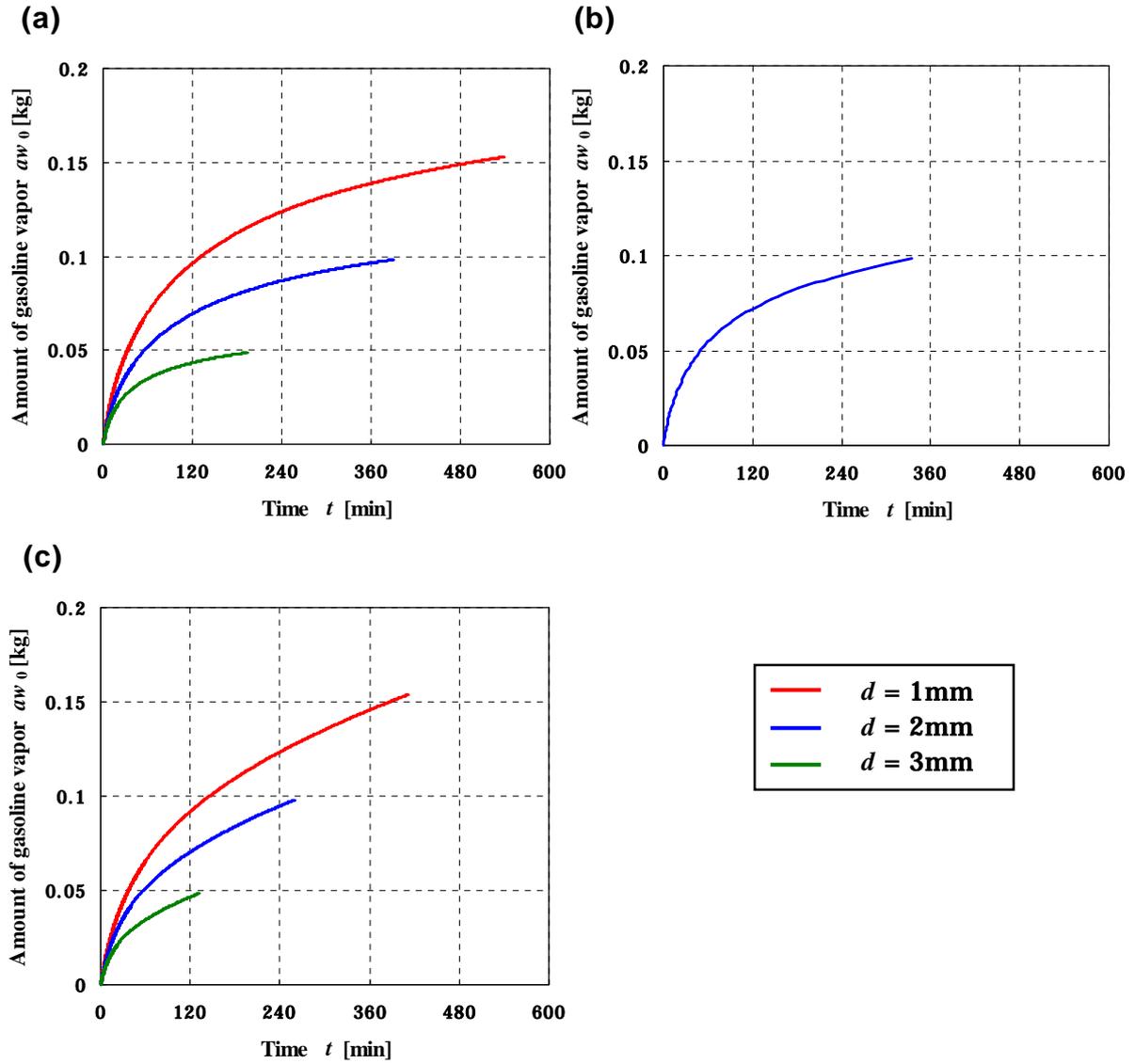


Fig. 3.5 Vapor generation curves of different layer depths. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

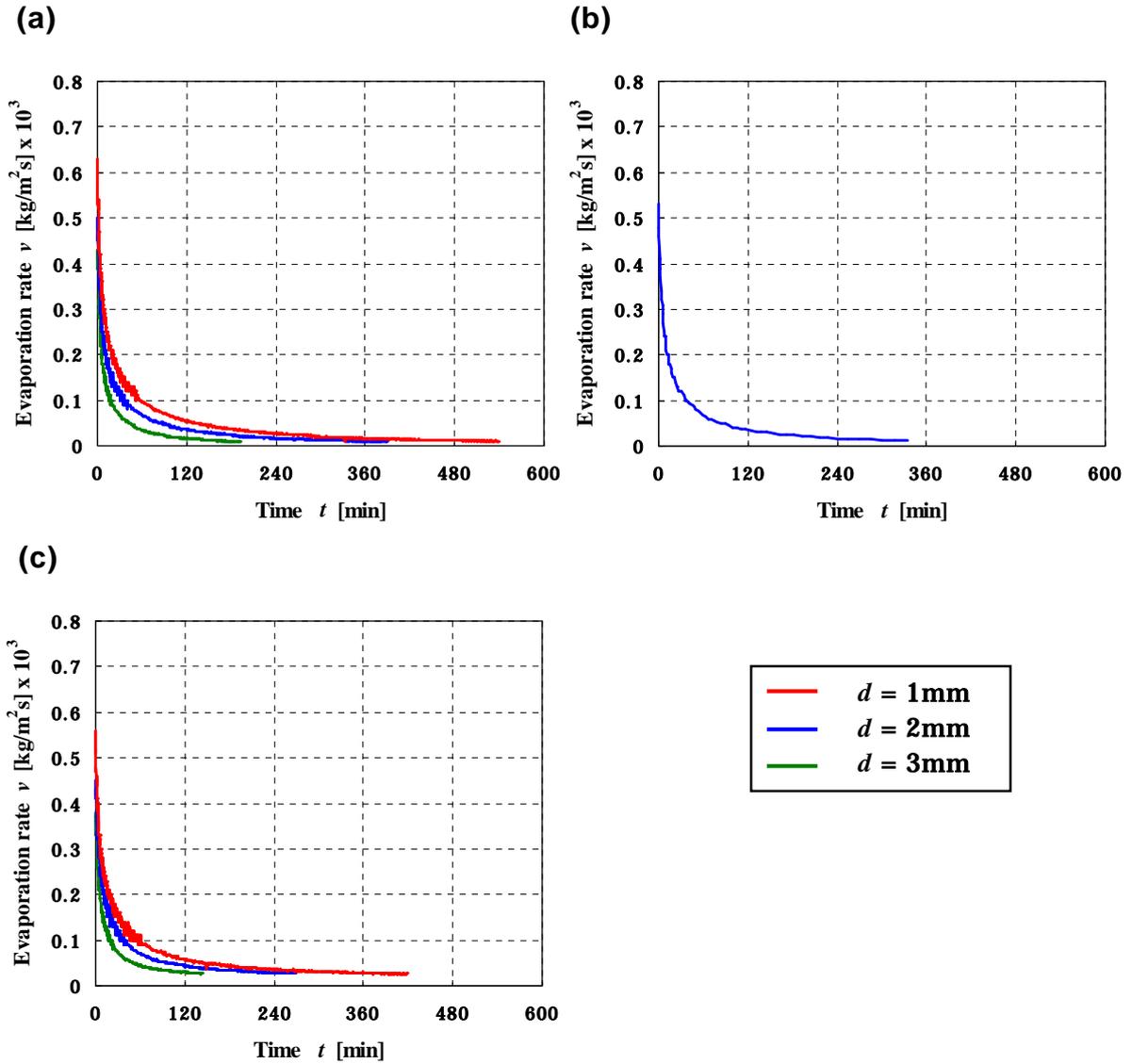


Fig. 3.6 Variation of evaporation rates with time. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

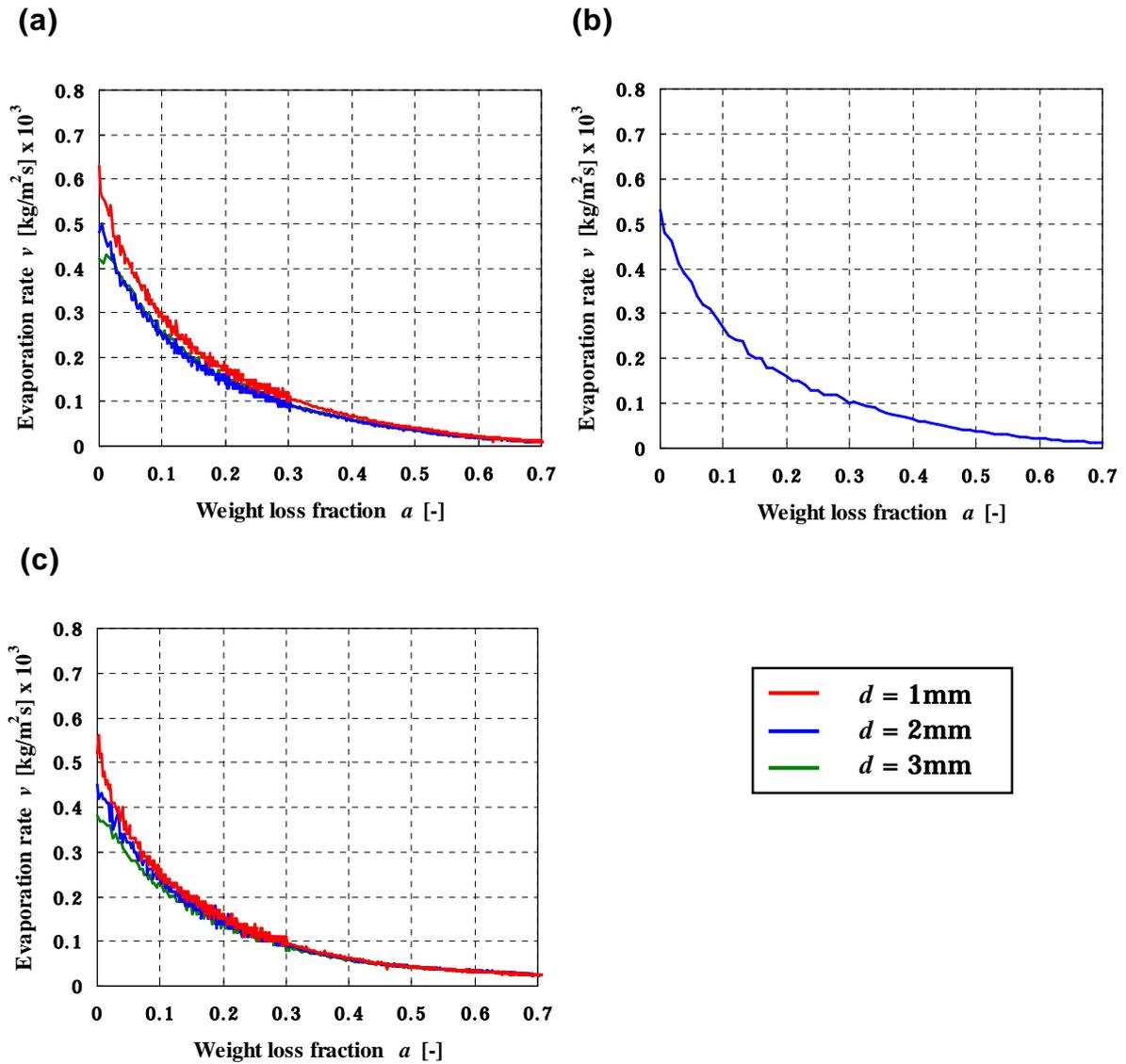


Fig. 3.7 Correlation of weight loss fraction with evaporation rate. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

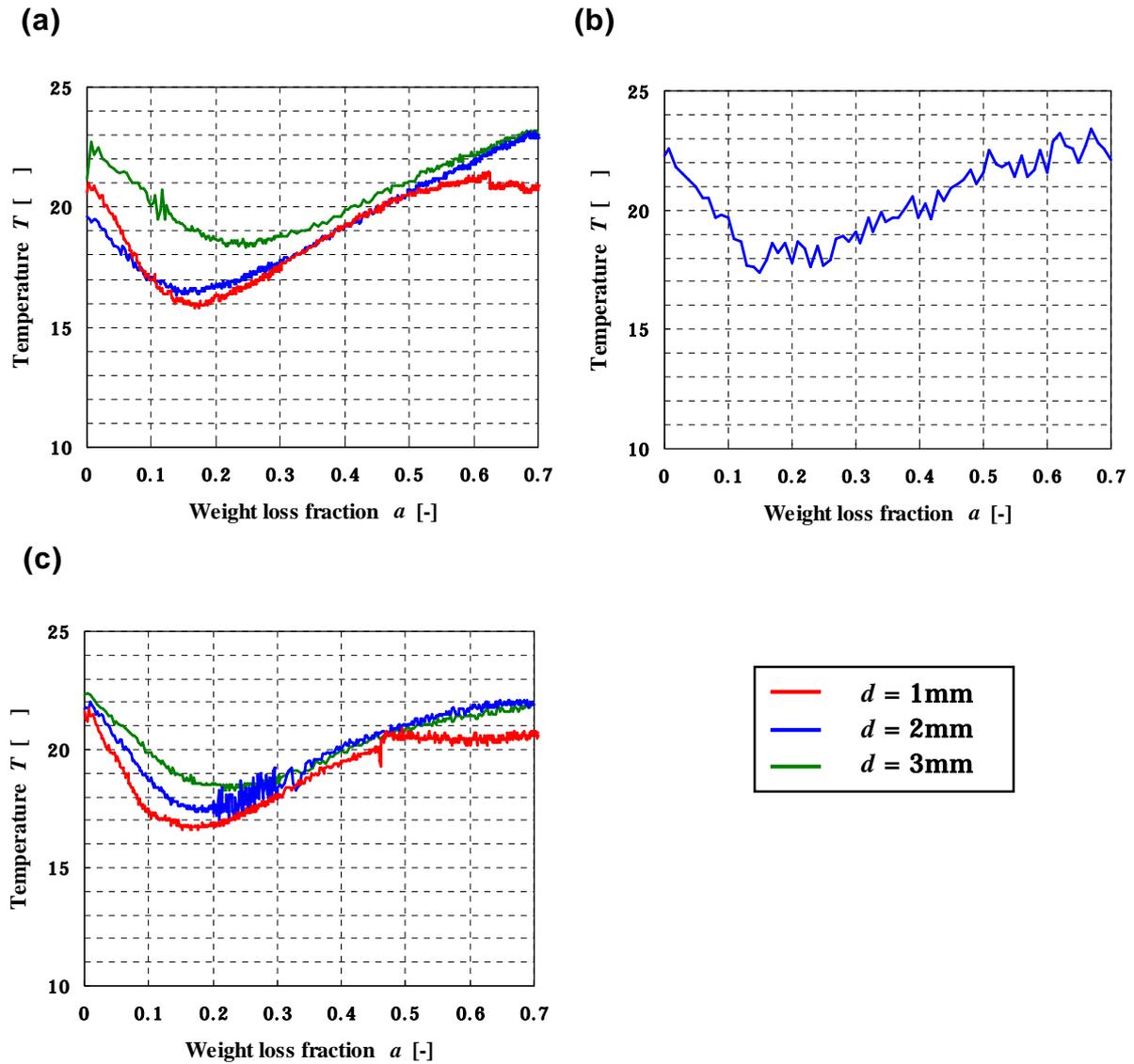


Fig. 3.8 Temperature histories of gasoline. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

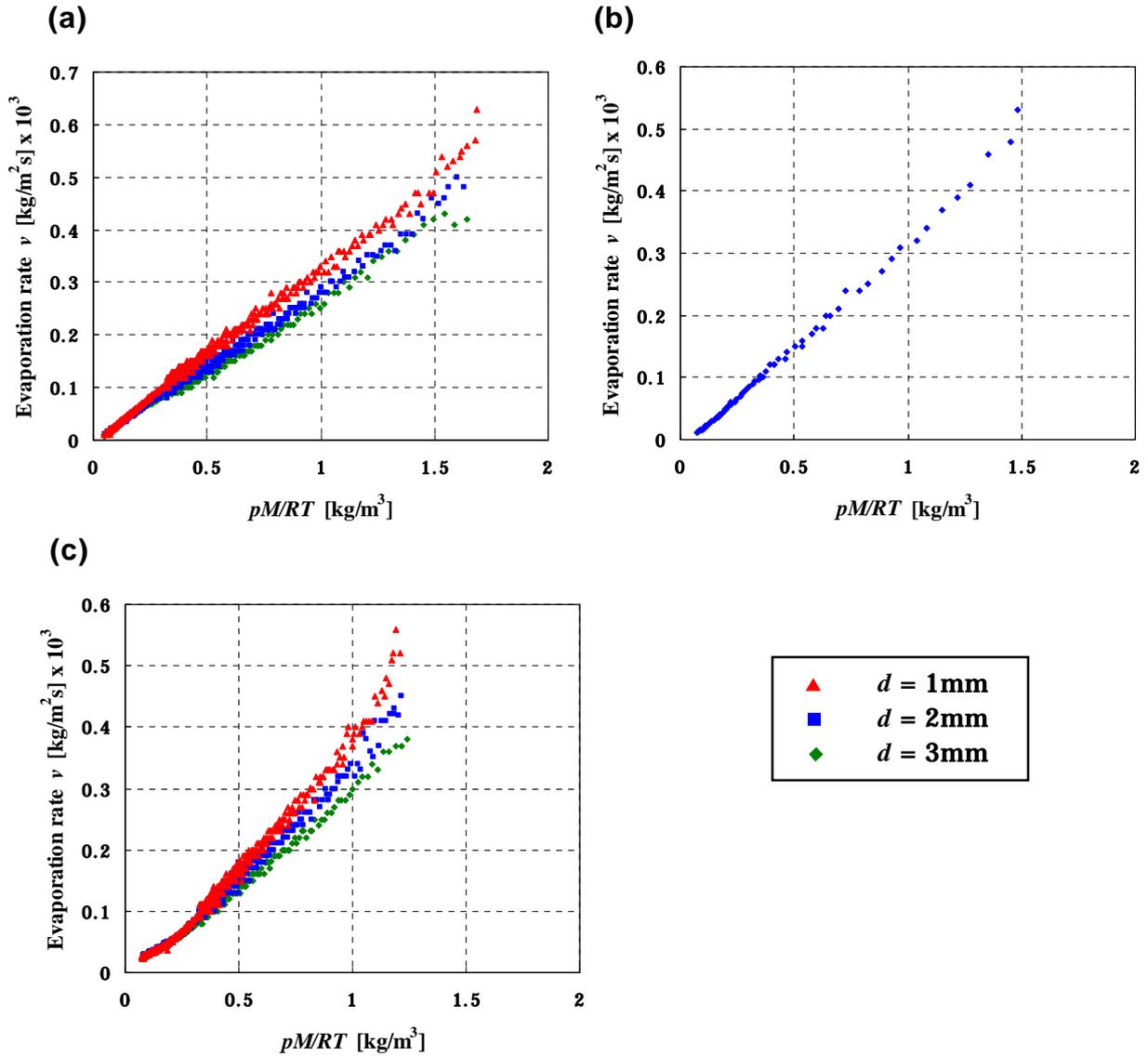


Fig. 3.9  $pM/RT - v$  plots of different layer depths. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

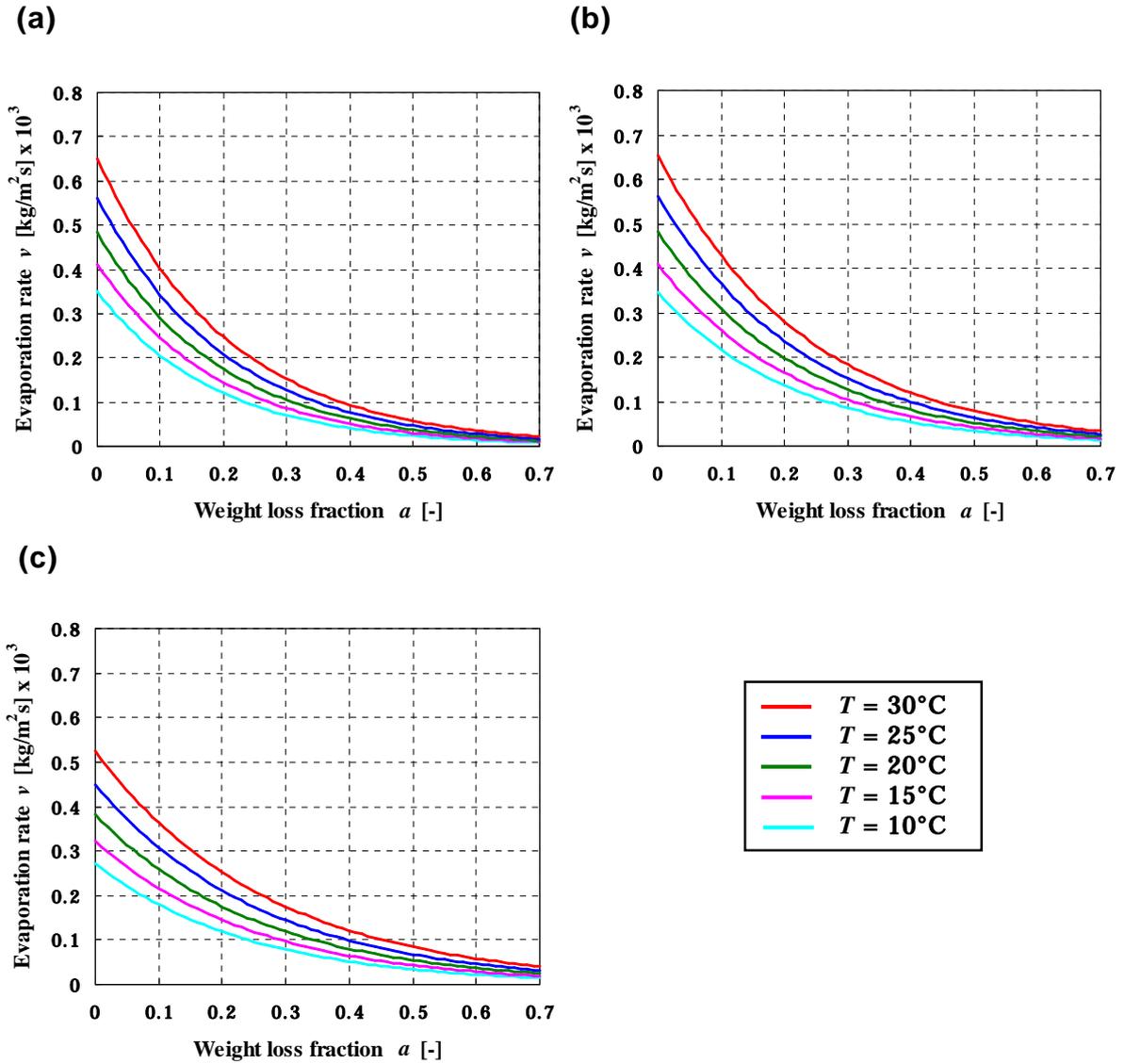


Fig. 3.10 Evaporation rate curves with varying temperature. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

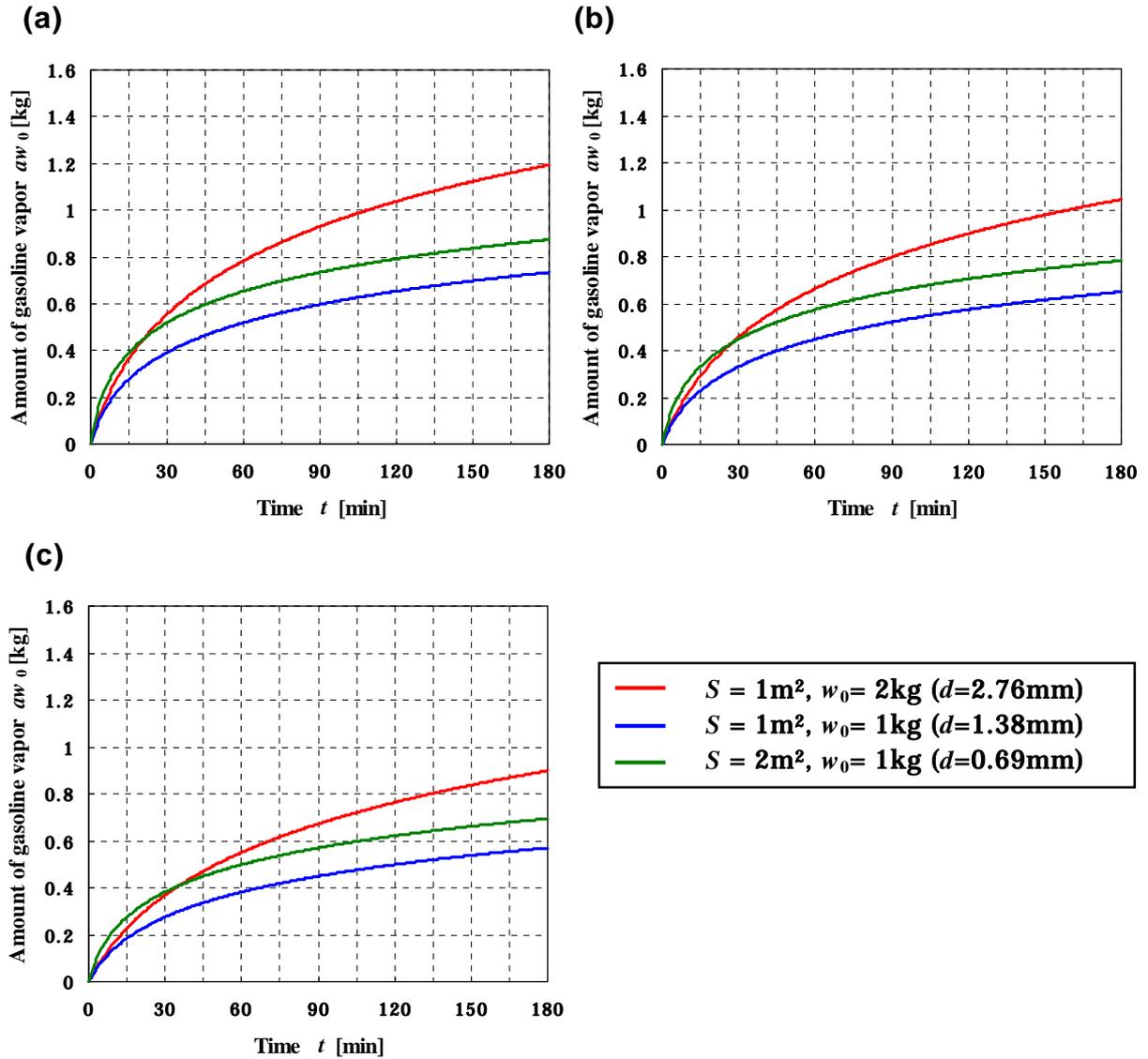


Fig. 3.11 Amount of generated gasoline vapor in various spill conditions. ( Regular gasoline A). (a)  $T=30^{\circ}\text{C}$ . (b)  $T=20^{\circ}\text{C}$ . (c)  $T=10^{\circ}\text{C}$ .

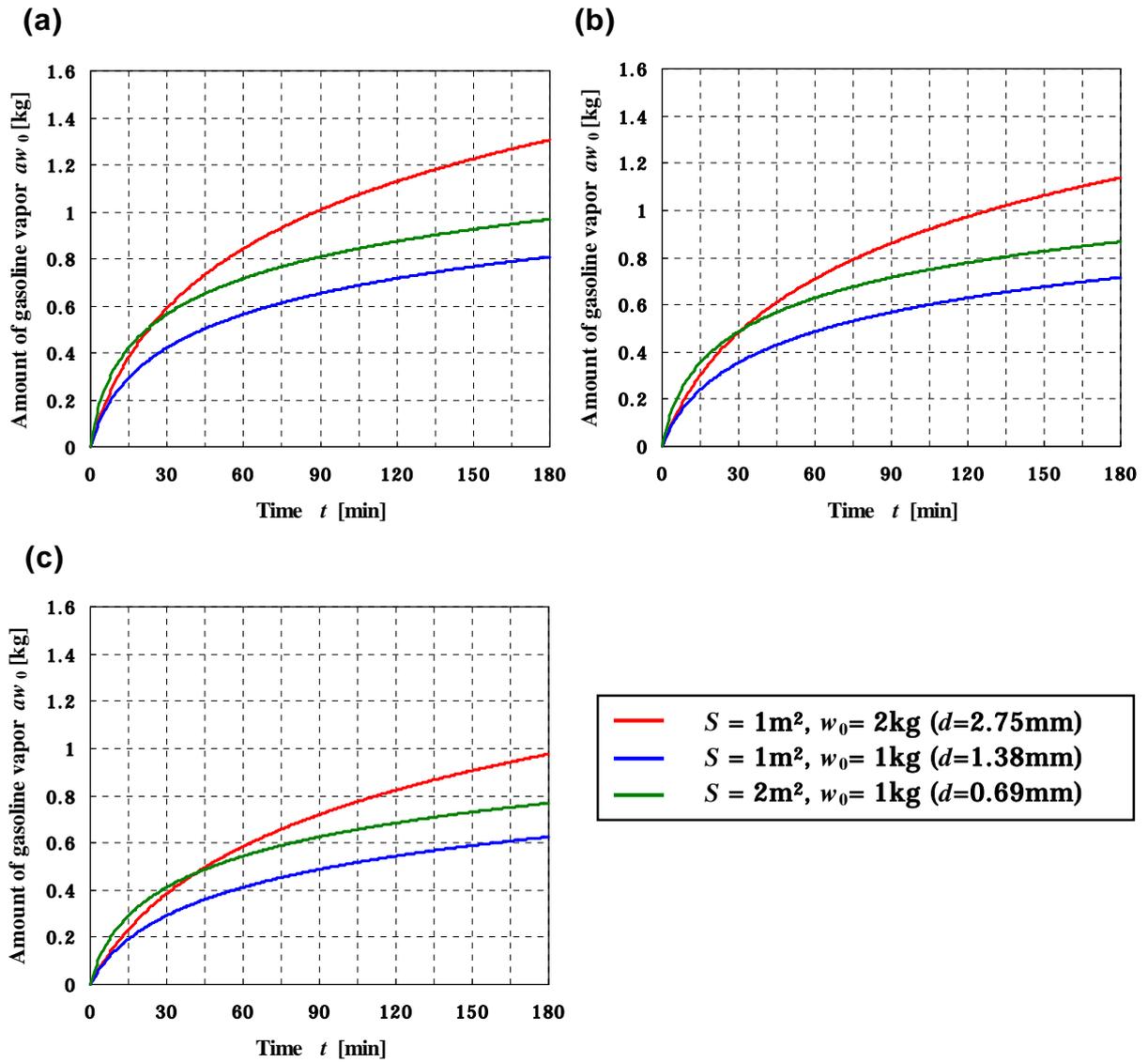


Fig. 3.12 Amount of generated gasoline vapor in various spill conditions. ( Regular gasoline B). (a)  $T=30^{\circ}\text{C}$ . (b)  $T=20^{\circ}\text{C}$ . (c)  $T=10^{\circ}\text{C}$ .

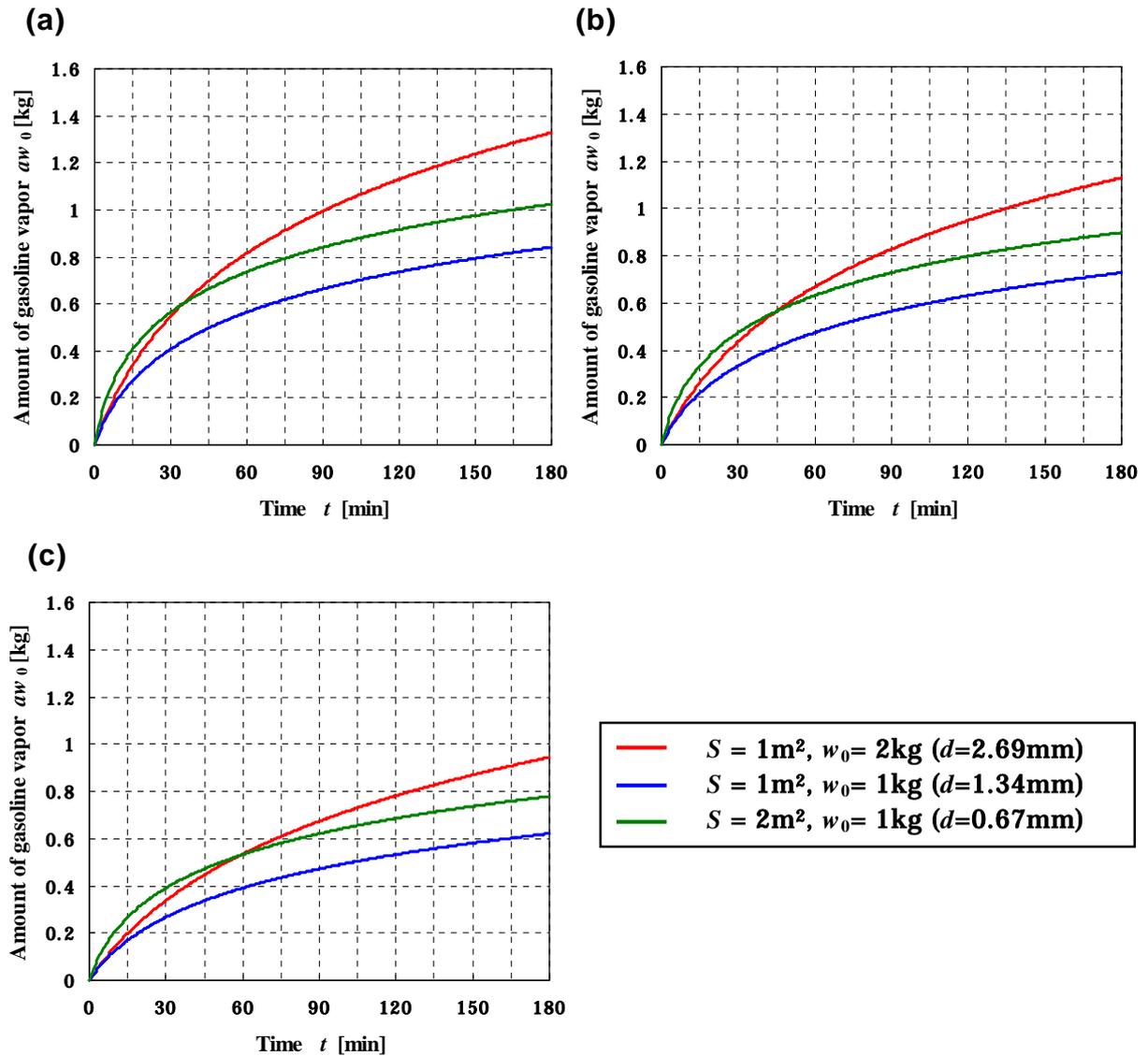


Fig. 3.13 Amount of generated gasoline vapor in various spill conditions. (High-octane gasoline). (a)  $T=30^{\circ}\text{C}$ . (b)  $T=20^{\circ}\text{C}$ . (c)  $T=10^{\circ}\text{C}$ .

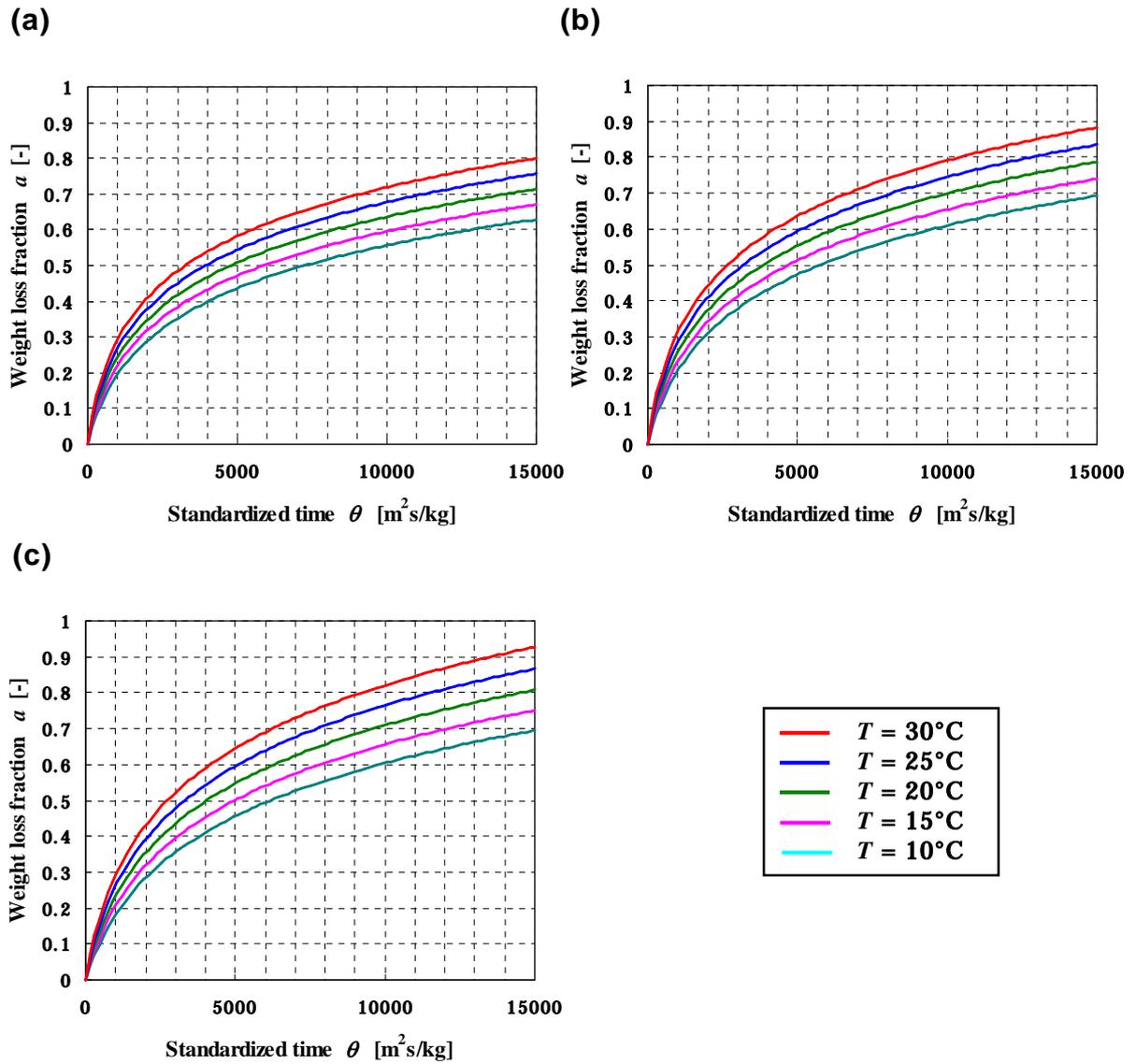


Fig. 3.14 Correlation of standardized time with weight loss fraction. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

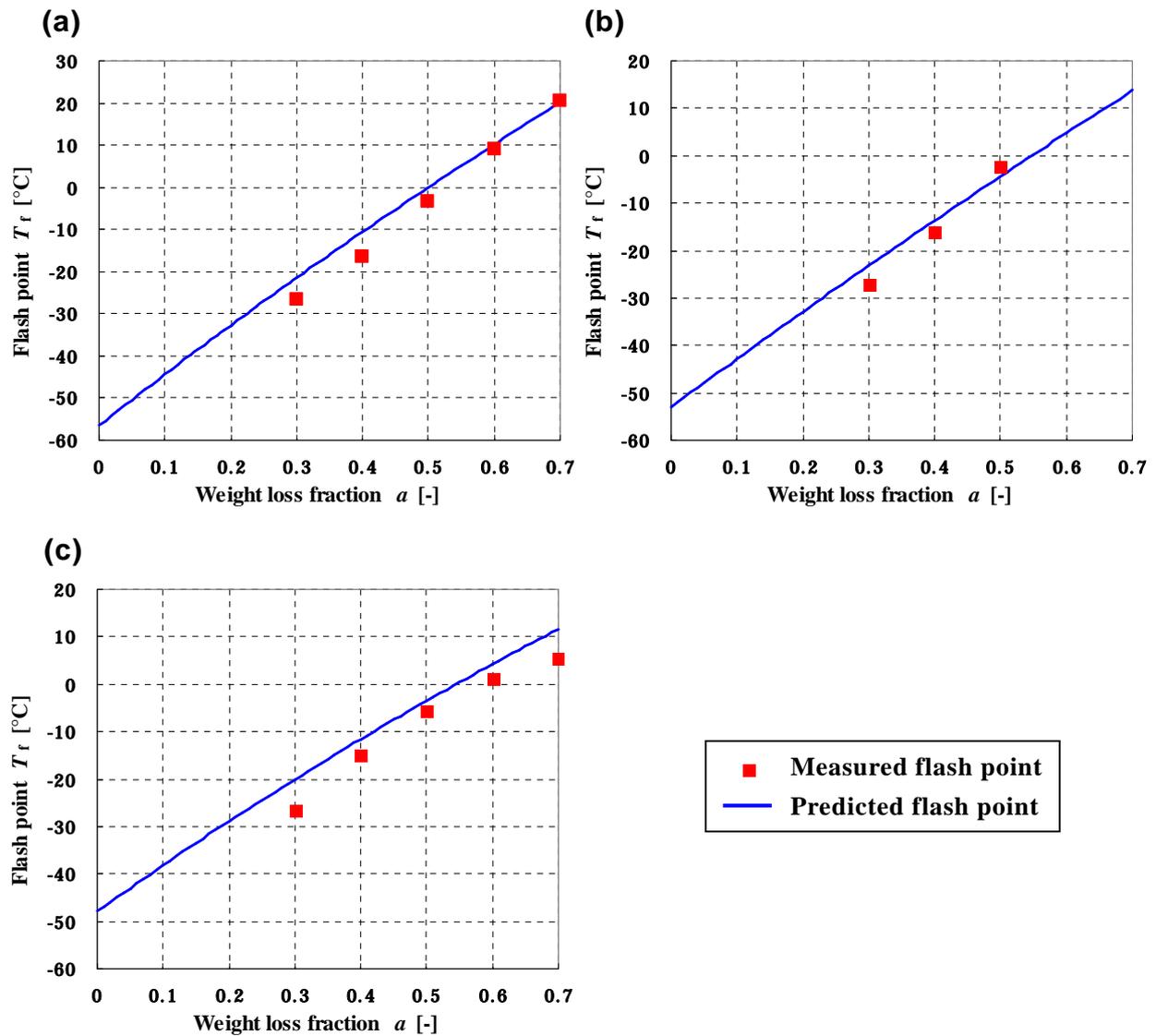


Fig. 3.15 Measured and predicted flash points of degraded gasoline. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

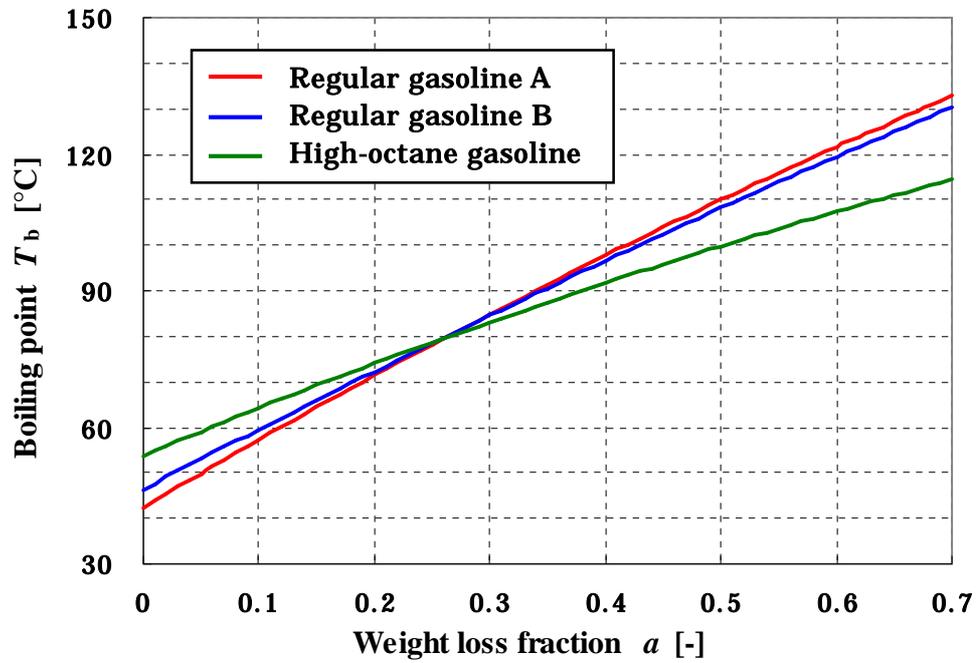


Fig. 3.16 Variation of boiling point with progress of evaporation. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline.

## 第4章

# 種々の散布条件における自動車ガソリン 蒸気の拡散挙動に関する検討

4.1 諸言	73
4.2 実験方法	74
4.2.1 試料の準備	74
4.2.2 ガソリン蒸発拡散実験	74
4.2.3 ガソリン蒸気着火実験	74
4.3 結果と考察	75
4.3.1 ガソリン蒸発拡散実験	75
4.3.2 ガソリン蒸発拡散挙動の予測	80
4.3.3 ガソリン蒸気着火実験	81
4.4 結言	82
第4章の参考文献	84

## 第4章 種々の散布条件における自動車ガソリン蒸気の拡散挙動に関する検討

### 4.1 諸言

前章では、ガソリンの蒸発の進行による蒸気圧および蒸発速度の変化を測定し、蒸気圧と蒸発速度はともに蒸発率の指数関数で表わされることを明らかにした。また、これらの関係から、実験した条件における時間とガソリン蒸発量の関係式を導出し、ガソリン蒸発量の予測式を提唱した。

ガソリン蒸発量の予測式により、閉囲空間にガソリンが散布されたケースにおいて、その空間内での平均ガソリン蒸気濃度を予測することは可能である。しかしながら、ガソリン蒸気の密度は空気密度の3~4倍と大きいため、ガソリンが散布されたケースではガソリン蒸気は上方への拡散が遅くなり、空気よりも軽い水素やメタンのように空気と素早く混合することはなく、床面付近の下方に滞留する傾向が高くなる<sup>1)</sup>。床面付近の濃いガソリン蒸気は、濃度差により上方へ拡散することから、ガソリン蒸気濃度は高さ方向に大きな勾配を有することになる。ガソリンが散布されたケースにおけるガソリンの液面に起因する危険性評価を行うには、可燃性混合気の形成範囲とガソリン蒸気への着火能を有する着火源との位置関係を把握しておく必要があることから、時間の経過とともに変化するガソリン液面周囲のガソリン蒸気濃度分布を正確に予測しなくてはならない。また、床面に散布されたガソリンに着火して発生した火災の原因調査を行う場合に着火源を特定するには、着火した時点における可燃性混合気の形成範囲を把握しなければならないため、ガソリン蒸気濃度分布の時間変化の予測が同様に必要となる<sup>2)</sup>。

既往の研究では、床面に存在する可燃性液体から発生する可燃性蒸気により形成される蒸気濃度分布あるいは可燃性混合気の形成範囲を予測する手法について報告されているが<sup>3-5)</sup>、蒸発面積や液量といった蒸発条件、つまり液厚によって異なるガソリンの蒸発特性に着目し、床面から高さ方向に勾配を有するガソリン蒸気濃度分布の予測手法について検討した研究は、これまでに報告例がない。

本章では、市販の自動車用レギュラーガソリンを試料として、散布ガソリン液面付近に形成されるガソリン蒸気濃度分布を測定した。ガソリンを空間上部に散布した場合、散布面より下方へのガソリン蒸気の拡散が速いことが確認されていることから<sup>6)</sup>、床面にガソリンが散布された条件と床面より高い位置にガソリンが散布されたことを想定した条件の2通りの散布条件について、ガソリン液面から発生したガソリン蒸気によって周囲に形成されるガソリン蒸気濃度分布の時間変化を測定し、可燃性混合気の形成範囲の推移について調べた。また、一次元拡散方程式<sup>7,8)</sup>を用いて、床面および床面より高い位置にガソリンを散布した場合のガソリン蒸気の拡散挙動をモデル化することにより、ガソリン蒸気濃度分布を予測する手法を提唱した。前章で明らかにし

たガソリン蒸発特性データを組み合わせた蒸発拡散モデルにより、ガソリン蒸気濃度分布の時間変化を予測し、測定結果と比較した。さらに、種々の散布条件において形成されたガソリン蒸気 - 空気混合気への着火実験を行い、その結果を蒸発拡散モデルにより予測したガソリン蒸気濃度分布と比較することにより、提唱したガソリン蒸気濃度分布予測手法について検証した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 試料の準備

蒸発拡散挙動を測定する試料としては、第3章で既に各種蒸発特性データを測定した自動車用レギュラーガソリン A を用いた。使用したガソリンの蒸気圧定数および物質移動係数を Table 4.1 に示す。次節以降では、これらの蒸発特性データをガソリン液面における境界条件として、ガソリン蒸気濃度分布の予測を行う。

### 4.2.2 ガソリン蒸発拡散実験

内径 60cm、高さ 100cm の上部が開放された円筒形容器の底部に、ガソリンを容器底部全体 (0.28m<sup>2</sup>) に散布し、所定時間経過後 ( $t=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60$  min) の高さ 10cm から 50cm までの 10cm 間隔における蒸気濃度を測定した。以後、この散布条件を底面散布条件と称する。底面散布条件によるガソリン蒸気拡散実験装置を Fig.4.1 に示す。散布したガソリンの液厚  $d$  は 1mm, 3mm, 10mm と変えて実験を行った。さらに、液厚を 3mm とした n-ペンタンの蒸発拡散実験を行い、提唱する蒸発拡散モデルが底面散布条件における液体の蒸発拡散現象に適用できるか検証した。

また、内径 19.5cm の金属シャーレ (0.03 m<sup>2</sup>) を円筒容器内の所定の高さ ( $h_i=10, 30, 50, 70$  cm) に設置し、液厚  $d$  が 3 mm となるようにガソリンを金属シャーレに散布し、同様に所定時間経過後の円筒容器内の蒸気濃度を測定した。以後、この散布条件を上方散布条件と称する。上方散布条件によるガソリン蒸気拡散実験装置を Fig.4.2 に示す。ガソリン蒸気濃度の測定は、理研計器製赤外線式炭化水素濃度計 RI-415 により行った。濃度計の校正はイソブタンを用いて行った。

なお、円筒容器を用いたガソリン蒸発拡散実験は、十分に広い開放空間で行い、円筒容器外の領域のガソリン蒸気濃度はゼロとみなせると考える。

### 4.2.3 ガソリン蒸気着火実験

底面が皿状で、上面及び側面の 5 面が金属枠のみで形成されている立方体形状の金属製枠型 (1 辺 100 cm) をビニルシートで覆った容器 (以後、枠型容器と称する) 内にガソリンを注ぎ入れ、所定の時間経過後に 6 kV のネオントランスを用いて容器内で火花放電させ (電極間隔: 約 2 mm), 着火の有無を確認した。

容器の底面全体に 1 L のガソリンを散布した底面散布条件（液厚：1 mm）と，容器中央高さ 30 cm に設置した底面積 0.1 m<sup>2</sup> の金属トレイに 360 mL のガソリンを散布した上面散布条件（液厚：3.6 mm）で，ガソリンを蒸発拡散させた．底面散布条件および上面散布条件によるガソリン蒸気着火実験装置を Fig.4.3 および Fig.4.4 に示す．電気火花は，実験毎に高さを変化させて，所定時間経過後（ $t_i = 1, 5, 10, 20, 30$  min）に発生させた．電気火花の発生箇所の高さ  $h_i$  は，床面全体散布の実験では 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 cm に，上方散布の実験では 10, 20, 40, 50 cm に設定した．

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 ガソリン蒸発拡散実験

##### (a) 底面散布条件

円筒容器底面にガソリンを散布し，高さ 0～50 cm における散布後 1 時間までのガソリン蒸気濃度を Fig.4.5 に示す．液厚の大きい条件では，液厚が小さい条件に比べ，低沸点成分の絶対量が多いので，蒸発速度の低下が遅い．そのため，液面に近い低い位置では，液厚が大きいほど蒸気濃度の上昇は早くなった．しかし，30 分で可燃範囲に入る高さは，液厚によらず約 40cm であった．ガソリン蒸気 - 空気混合気の燃焼下限濃度（LEL）は 1.4vol%とした<sup>9)</sup>．

床面に液体燃料を散布した場合に形成される蒸気濃度分布を予測するために，底面散布条件における液体燃料の蒸発拡散挙動をモデル化する．無風条件下における拡散流束は，濃度差による物質移動と気体の流れによる物質移動の和となる．濃度差による物質移動の拡散流束は濃度勾配に比例し，流れによる物質移動の流速を  $v$  [m/s] とすると，高さ方向の拡散流束  $J$  [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>s] は，以下のとおり表わされる<sup>7,8)</sup>．

$$J = -D \frac{dC}{dz} \times \frac{1}{100} - \frac{vC}{100} \quad (4.1)$$

$D$  は蒸気の拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]， $C$  は蒸気濃度 [vol%]， $z$  は高さ [m] である．

無風条件においては，気体の流れは，以下に示す密度差  $\Delta\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] により気体に働く浮力  $F$  によって生じる密度流である．

$$F = -\Delta\rho g \quad (4.2)$$

床面に液体燃料を散布した場合には，高さ方向の密度変化は小さいことから，式(4.2)で表わされる浮力によって生じる密度流は無視できるとすると，

$$J = -D \frac{dC}{dz} \times \frac{1}{100} \quad (4.3)$$

ここで、濃度の時間変化は、高さ方向の負の流束勾配であることから、濃度と流束の関係は以下のとおり表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \times \frac{1}{100} = -\frac{\partial J}{\partial z} \quad (4.4)$$

式(4.3)を式(4.4)に代入すると、濃度の2階偏微分方程式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (4.5)$$

式(4.5)の2階偏微分方程式は、液面 ( $z=0$ ) における濃度  $C$  が時間に対し一定である時の解が知られている<sup>3,7,8</sup>。式(4.5)は、

初期条件

$$t = 0, C = 0 \quad (4.6)$$

境界条件

$$t > 0, z = 0, C = C_0 \quad (4.7)$$

$$t > 0, z = \infty, C = 0 \quad (4.8)$$

において、下式のとおり、解が得られる<sup>3,7,8</sup>。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( z / 2\sqrt{Dt} \right) \right\} \quad (4.9)$$

式(4.9)が液体燃料の底面散布条件に適用できるか検証するために、n-ペンタンの蒸発拡散実験結果を式(4.9)により計算される蒸気濃度分布と比較する。空気中におけるメタンの拡散係数  $D_{\text{CH}_4}$   $2.21 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  と、分子量  $M$  と拡散係数  $D$  の関係式である式(4.10) から、

$$\frac{D}{D_{\text{ref}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{ref}}}{M}} \quad (4.10)$$

空気中における n-ペンタンの拡散係数  $D_{\text{C}_5\text{H}_{10}}$  は、 $1.03 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  と求まる。Fig.4.6 に、n-ペンタンの蒸発拡散実験結果を式(4.9)により計算される蒸気濃度分布と比較して示す。n-ペンタンの実測蒸気濃度分布は、式(4.9)による計算結果と良い一致を示したことから、底面散布条件における液体の蒸発拡散現象は、密度流による物質移動を無視した式(4.5)で表わされることが確かめられた。

次に、ガソリンが床面に散布された場合における高さ方向へのガソリン蒸気の拡散を一次元拡散としてモデル化する。ガソリン蒸気の拡散は多成分系の現象であるが、ガソリン蒸気を単一成分と仮定し、ガソリン蒸気の拡散をガソリン蒸気と空気の2成分系の拡散現象として、拡散現象の解析を行う。床面におけるガソリンの蒸気濃度は

蒸発の進行により蒸気圧が低下することから変化するが、床面における蒸気濃度が一定であることを境界条件として解いた式(4.9)を適用するために、ガソリン蒸気濃度は新品ガソリンの飽和蒸気圧濃度  $C_0$  で一定であると仮定する。飽和蒸気圧濃度  $C_0$  は、新品ガソリンの飽和蒸気圧  $p_0$  [kPa]を用いて、下式のとおり表わされる。

$$C_0 = (100/101.3)p_0 \quad (4.11)$$

新品ガソリンの飽和蒸気圧  $p_0$  は、前章で得られた蒸気圧と蒸発率および温度の関係を表わす式(3.5)に  $a = 0$  を代入することにより得られることから、飽和蒸気圧濃度  $C_0$  は下式のとおり表される。

$$C_0 = (100/101.3)\exp(\beta_A - \beta_B/T) \quad (4.12)$$

式(4.9)と式(4.12)により、時間  $t$  での高さ  $z$  におけるガソリン蒸気濃度  $C$  [vol%]を計算することができる。ただし、液面付近の蒸気濃度を一定としているため、液厚の違いによるガソリン蒸発拡散挙動の変化を予測することはできない。

液面付近の蒸気濃度の時間変化がない単成分系液体の蒸発拡散現象においては、式(4.9)により蒸気濃度分布を正しく予測できるが、多成分液体であるガソリンの蒸発拡散現象においては、蒸発の進行とともにガソリンの成分組成が変化するため、式(4.9)により得られる蒸気濃度分布と実際の蒸気濃度分布とのかい離が大きくなることが考えられる。

そこで、空気中におけるガソリン蒸気の拡散係数  $D$  を  $8.33 \times 10^{-6}$ ,  $1.00 \times 10^{-5}$ ,  $1.17 \times 10^{-5}$ ,  $1.33 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (5, 6, 7, 8 cm<sup>2</sup>/min) として、式(4.9)によりガソリン蒸気濃度分布を計算し、得られたガソリン蒸気濃度分布の時間変化を、液厚を 10mm と大きく設定して実測した結果と比較して Fig.4.7 に示す。時間の経過とともに、実測濃度は予測濃度よりも低くなっているが、これは前述したように、微分方程式を解く際の境界条件において、蒸発の進行によるガソリン蒸気圧の低下を考慮していないためと考えられる。20分以前で計算濃度と実測濃度を比較すると、拡散係数  $D$  を  $1.00 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (6 cm<sup>2</sup>/min) と設定した場合に、予測濃度と実測濃度が最も良く一致していることから、ガソリン蒸気の拡散定数は概ね  $1.00 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s と見なせることが分かった。以上の結果から、以降のガソリン蒸気拡散モデルでは、拡散係数は  $1.00 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s と設定した。

式(4.9)を得るための境界条件では、液面の蒸気濃度を飽和蒸気圧濃度  $C_0$  で一定であると仮定したが、実際のガソリンの蒸発拡散現象では、ガソリンの飽和蒸気圧濃度は蒸発の進行につれて低下する。そこで、液面付近の濃度であるガソリンの飽和蒸気圧濃度を蒸発量に対応して変化させた。ガソリンの飽和蒸気圧濃度  $C_{0,t}$  は、ガソリン

の累積蒸発量から蒸発率  $a$  を求め、前章で得られた蒸気圧と蒸発率および温度の関係式(3.5)を用いて、下式のとおり計算する。

$$C_{0,t} = (100/101.3)p = (100/101.3) \exp(\beta_a - \beta_b/T) \exp\{(\alpha_a - \alpha_b/T)a\} \quad (4.13)$$

$C_0$  が時間により変化する条件で、式(4.5)の微分方程式を直接解くことは困難であるので、式(4.5)を数値積分することにより、蒸気濃度  $C_{z,t}$  を計算した。

単位断面積を有するガソリン蒸気の拡散空間を高さ方向に  $\Delta z$  [m] の大きさに分割した場合 (Fig.4.8), 各領域における微小時間  $\Delta t$  [s] での濃度変化は、下面から入る拡散流束  $J_{z-\Delta z}$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ] と上面へ出る拡散流束  $J_z$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ] の差と  $\Delta t$  の積となる。

$$\Delta C_{z,t} = (J_{z-\Delta z} - J_z) \Delta t / \Delta z \quad (4.14)$$

拡散流束  $J_z$  は、式(4.1)により、

$$J_z = D(C_z - C_{z+\Delta z}) / \Delta z \quad (4.15)$$

で表されるから、高さ  $z$  における時間  $t$  での濃度変化  $\Delta C_{z,t}$  は、下式のとおり表される。

$$\Delta C_{z,t} = D(C_{z-\Delta z} - 2C_z + C_{z+\Delta z}) \Delta t / \Delta z^2 \quad (4.16)$$

初期条件を  $t = 0, C = 0$ 、時間間隔を  $\Delta t = 1$  s、高さ間隔を  $\Delta z = 0.5$  cm として、式(4.13)および式(4.16)を用いて、ガソリン蒸気濃度分布を求めた。計算したガソリン蒸気濃度を実測値と比較して Fig.4.9 に示す。ガソリン蒸気濃度の計算値は実測値と良い一致を示した。

式(4.13)および式(4.16)より求められる  $z=0$  における拡散流束は、液面からのガソリン蒸発速度であることから、床面散布条件における液面からのガソリン蒸発速度の時間変化を Fig.4.10 に示す。また、式(2.20)を用いて、ガソリン蒸発速度から物質移動係数の時間変化を計算し、Fig.4.11 に示す。円筒容器の底面全体にガソリンを散布した条件では、第3章で取り扱った十分に広い開放空間での散布条件と異なり、蒸発したガソリン蒸気が液面付近に滞留するために液面付近のガソリン蒸気分圧が高まり、ガソリンの蒸発が抑制されている。Fig.4.11 に示すように、式(2.20)より求めた見かけの物質移動係数は低下しており、液面付近のガソリン蒸気分圧を無視することができない床面散布条件では、蒸発速度が蒸気圧に比例するとした式(2.20)が適用できないことを示している。つまり、床面散布条件におけるガソリン蒸発現象は蒸気圧律速

ではなく、拡散律速となっていることが分かる。

(b) 上方散布条件

円筒容器内に設置した金属シャーレ内にガソリンを散布し、散布後 30 分までのガソリン蒸気濃度を Fig.4.12 に示す。いずれの実験においてもガソリン散布面の下方の測定箇所の濃度間には差が現れず、ガソリン散布面の下方の領域のガソリン蒸気濃度は均一であることが分かった。これは、空気よりも重いガソリン蒸気は散布面の下方では、空気との密度差による対流によって攪拌されて濃度が均一になったものと考えられる。床面散布のケースでは、30 分で可燃範囲に入る高さは、液厚によらず約 40cm であったが、上方散布では、散布後 30 分経過でも散布面より 20cm 高い位置は可燃範囲に到達しなかった。

ガソリンが床面上方で散布された場合における高さ方向へのガソリン蒸気の一次元拡散をモデル化する。上方に散布した蒸気拡散実験結果から、発生したガソリン蒸気は主に下方に滞留することが判明したので、発生したガソリン蒸気は散布面の下側の領域に均等に対流混合して濃度  $C_0$  [vol%] のガソリン蒸気 - 空気混合気を形成し、散布面高さ  $h$  [m] より上方へは濃度差に比例してガソリン蒸気が拡散すると仮定した。この場合のガソリン蒸気濃度  $C_{z,t}$  を数値積分により、計算した。

床面より上方に設置した金属シャーレから発生したガソリン蒸気は、密度差により散布面よりも下方の領域に拡散して希釈されることから、液面付近に滞留する発生ガソリン蒸気による蒸発抑制効果は限定的であると考えられる。そこで、円筒容器内の金属シャーレからのガソリン蒸発速度  $v$  は、前章において得られた開放空間における金属トレイからのガソリン蒸発速度と時間の関係式 (3.17) で近似した。床面面積が  $S_1$  [m<sup>2</sup>] である閉囲空間において、 $S_2$  [m<sup>2</sup>] の面積の範囲にガソリンを散布した場合における微小時間  $\Delta t$  [s] のガソリン蒸気発生量  $\Delta w$  [kg] は、式(3.17)を用いて、次のように与えられる。

$$\Delta w = vS_2\Delta t = \frac{mS_2}{mn\frac{S_2}{w_0}t+1}\Delta t \quad (4.17)$$

ここで、 $m$  および  $n$  は、前章で述べたように、 $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$ 、 $\beta_A$ 、 $\beta_B$ 、 $k$  といった蒸発特性を表す定数と温度  $T$  により、下式のとおり計算される蒸発速度定数である。

$$m = \frac{1000kM \exp(\beta_A - \beta_B / T)}{RT} \quad (4.18)$$

$$n = -(\alpha_A - \alpha_B / T) \quad (4.19)$$

ガソリン蒸気の分子量  $M$  は 0.08 kg/mol として、気体方程式を用いて、ガソリン蒸

気発生量  $\Delta w$  [kg] を体積  $\Delta V_{\text{evap.}}$  [m<sup>3</sup>] に換算した。ガソリン蒸気は理想気体挙動を示すと仮定した。

$$\Delta V_{\text{evap.}} = \frac{\Delta w RT}{PM} = \frac{m S_2 RT}{\left( mn \frac{S_2}{w_0} t + 1 \right) PM} \Delta t \quad (4.20)$$

$R$  は気体定数 8.314 J/molK,  $T$  は温度 [K],  $P$  は大気圧  $1.013 \times 10^5$  Pa である。

拡散空間を高さ方向に  $\Delta z$  [m] の大きさに分割した場合, 微小時間  $\Delta t$  における散布面下方領域から上方へ拡散するガソリン蒸気体積  $\Delta V_{\text{diffus.}}$  [m<sup>3</sup>] は, 散布面高さ ( $z=h$ ) における拡散流束  $J_z$  [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> s] と拡散領域面積  $S_1$  [m<sup>2</sup>] と  $\Delta t$  [s] の積で表される。

$$\Delta V_{\text{diffus.}} = J_z S_1 \Delta t = - \frac{D(C_{0,t} - C_{h,t})}{100 \Delta z} S_1 \Delta t \quad (4.21)$$

よって, 微小時間  $\Delta t$  における散布面下方領域 ( $z < h$ ) でのガソリン蒸気濃度変化  $\Delta C_{0,t}$  [vol%] は, 下式のとおり与えられる。

$$\Delta C_{0,t} = \frac{\Delta V_{\text{evap.}} - \Delta V_{\text{diffus.}}}{S_1 \times h} \times 100 = \left\{ \frac{m S_2 RT}{\left( mn \frac{S_2}{w_0} t + 1 \right) PM} + \frac{D(C_{0,t} - C_{h,t}) S_1}{100 \Delta z} \right\} \times \frac{100 \Delta t}{S_1 h} \quad (4.22)$$

ガソリン蒸気が濃度勾配に比例して拡散する  $z > h$  の領域でのガソリン蒸気濃度変化は, 式(4.13)により, 求められる。

初期条件を  $t = 0, C = 0$ , 時間間隔を  $\Delta t = 1$  s, 高さ間隔を  $\Delta z = 0.5$  cm として, 式(4.13) および式(4.19)を用いて, ガソリン蒸気濃度分布を求めた。計算したガソリン蒸気濃度を実測値と比較して Fig.4.13 に示す。本論文の蒸発拡散モデルを用いて計算したガソリン蒸気濃度は実測値と良い一致を示した。

#### 4.3.2 ガソリン蒸発拡散挙動の予測

前節までに, 蒸発拡散モデルを用いることにより, 床面散布条件や上方散布条件におけるガソリン蒸発拡散挙動を予測できることを示した。しかし, 床面散布条件では, 液面付近に滞留するガソリン蒸気が液面からのガソリンの蒸発を抑制し, 第3章で取り扱った十分に広い開放空間における散布条件に比べ, ガソリンの物質移動係数およびガソリン蒸発速度が低下することが明らかとなった。また, 有風条件下におけるガソリン蒸発拡散現象では, 物質移動係数や蒸発速度が増大することが予想され, 気流

によるガソリン蒸気の拡散についても考慮する必要がある。本論文で示した蒸発拡散モデルは、気流の安定している屋内でのガソリン散布条件に適用して、その蒸発拡散挙動を予測可能となる。しかし、屋内でのガソリン散布であっても、狭小区画での大量のガソリン散布や空調設備の稼働下におけるガソリン散布といった条件においては、ガソリン液面付近の境界条件に改良を加える必要がある。

#### 4.3.3 ガソリン蒸気着火実験

1m 立方の枠型容器内にガソリン蒸気を拡散させ、経過時間と高さを変えて容器中心部分で電気火花を発生させることにより、着火の有無を確認した。着火実験実施時における温度を Table 4.2 および Table 4.3 に示す。また、底面散布条件および上方散布条件における着火後の火炎の伝播状況を Fig.4.14, Fig.4.15 および Fig.4.16, Fig.4.17 に示す。

底面散布条件では、火炎核が形成された後は可燃範囲に入っている領域を球形に火炎は広がるが、燃焼下限界濃度となる上端と燃焼上限界濃度となる下端に火炎が到達すると、上下方向の火炎伝播はこれ以上進まなくなり、横方向にのみ広がった。この結果から、ガソリンを床面散布した場合には、液面上方に負の濃度勾配を有する蒸気濃度分布が層状に形成されていることが確認できた。

上方散布条件では、ガソリン散布面が存在する高さ 30 cm 以下の領域では、火炎は球形に拡大するが、火炎上端がガソリン散布面である高さ 30 cm に到達すると、これ以上上方への火炎伝播は起こらず、横方向にのみ広がった。この結果から、ガソリンを床面より高い位置に散布した場合には、ガソリン蒸気は主に散布面より下方の領域に均一に拡がり、上方への拡散は緩慢であることが確認された。

前述したガソリン蒸発拡散モデルにより、枠型容器内のガソリン蒸気濃度を計算し、ガソリン蒸気 - 空気混合気の可燃範囲は 1.4vol% ~ 7.6vol%<sup>9)</sup>として、着火の有無を予測した。着火実験結果とモデルによる着火予測を比較し、ガソリン蒸発拡散モデルの検証を行った。着火実験の結果とガソリン蒸発拡散モデルによる着火予測を Fig.4.18 に示す。また、拡散モデルから計算したガソリン蒸気濃度分布を重ねて、着火実験結果を × で Fig.4.19 に示す。

着火実験の結果は、計算したガソリン蒸気濃度から予測される着火の有無と概ね一致した。しかし、床面全体にガソリン 1L を散布した場合における「20min, 30cm」と「30min, 35cm」の着火条件と高さ 30cm の金属トレイにガソリンを散布した場合における「5min, 10cm」, 「5min, 20cm」と「30min, 40cm」の着火条件では、予測ではガソリン蒸気濃度が 1.4 ~ 1.8vol%と燃焼下限界を上回り可燃範囲に入っているものの、着火を確認できなかった。ガソリン蒸気は多成分系の混合蒸気であるため、その可燃範囲は組成によって変化する。蒸発初期段階におけるガソリン蒸気の主成分となる C4 成分 (n-ブタン、イソブタン) の燃焼下限界濃度が 1.8vol%である<sup>10,11)</sup> こと

から、蒸発初期段階に発生したガソリン蒸気が上方に拡散する先端付近の燃焼下限界濃度は、1.4vol%よりも大きくなっていると考えられる。以上のことを考慮し、ガソリン蒸気の燃焼下限界濃度をC4成分と同程度の1.8vol%として着火の有無を予測すると、Fig. 4.20に示すように、着火実験の結果は拡散モデルによる蒸気濃度予測と一致した。以上の結果から、本論文で提唱したガソリン蒸発拡散モデルを用い、ガソリン蒸気を単成分と仮定してガソリン蒸気濃度分布を計算することにより、ガソリンの蒸発拡散による可燃性混合気の形成範囲を予測できることが確認できた。

ガソリンは多成分系液体燃料であることから、その物性は製品ごとに異なる。したがって、本章で提唱した蒸発拡散モデルを用いて、ガソリン蒸気拡散挙動を精度良く予測するためには、事例毎に、Table 4.1に示した $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$ 、 $\beta_A$ 、 $\beta_B$ 、 $k$ といったガソリンの蒸発特性を表す定数を測定することが望ましい。ただし、ガソリンの蒸発特性に大きな影響を及ぼす蒸気圧は製品規格により一定の範囲内に定められているものであることから、本論文で示した定数の値により、種々の散布条件におけるガソリン蒸気拡散挙動を概ね予測可能であると考えられる。

#### 4.4 結言

ガソリンが散布されガソリン液面が形成された場合における火災危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸気の拡散挙動を明らかにすることを目的として、市販自動車用レギュラーガソリンを試料に用いて、種々の散布条件において、ガソリン液面から蒸発・拡散するガソリン蒸気の濃度分布を測定した。また、ガソリン蒸気を単一成分と仮定して、ガソリン蒸気の拡散挙動をモデル化し、ガソリンの蒸気圧および蒸発速度データをガソリン液面における境界条件として、ガソリン蒸気の濃度分布を予測した。さらに、種々の散布条件において形成されたガソリン蒸気-空気混合気への着火実験を行い、予測ガソリン蒸気濃度と比較することにより、液面周囲に形成されるガソリン蒸気濃度の予測手法について検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) ガソリンを床面に散布した場合には、ガソリン蒸気濃度分布には液厚の違いによる影響が見られたが、散布から30分間で可燃範囲に入る高さは、液厚によらず40cm程度であることが分かった。
- (2) ガソリンを床面より上方で散布した場合には、ガソリン蒸気と空気の密度差によって、急速に下方に拡散混合し、散布面より下側の領域のガソリン蒸気濃度は均一になることが判明した。
- (3) ガソリンの蒸気圧および蒸発速度データをガソリン液面における境界条件として、ガソリン蒸発拡散モデルにより計算したガソリン蒸気濃度分布は、底面散

布条件および上方散布条件で行った蒸発拡散実験の実測結果とほぼ一致することを確認した。

- (4) 枠型容器を用いて種々の散布条件で蒸発・拡散させたガソリン蒸気への着火実験における着火の有無は、蒸気濃度が燃焼下限界濃度（1.4vol%）付近となる条件において、ガソリン蒸発拡散モデルによる着火予測と一部異なったが、ガソリン蒸気の燃焼下限界濃度を C4 飽和炭化水素の燃焼下限界濃度（1.8vol%）と同程度と考慮すると、ガソリン蒸発拡散モデルによる着火予測と一致することが分かった。
- (5) 上記より、提唱したガソリン蒸気拡散モデルを用い、ガソリン蒸気を単成分と仮定してガソリン蒸気濃度分布を計算することにより、ガソリンの蒸発拡散による可燃性混合気の形成範囲を予測できることが確認できた。ただし、屋内狭小区画での大量のガソリン散布や有風条件下でのガソリン散布においては、ガソリン液面付近の境界条件に改良を加える必要がある。
- (6) ガソリンは多成分系液体燃料であり、その物性は製品ごとに異なる。しかしながら、蒸発特性に大きな影響を及ぼす蒸気圧は製品規格により一定の範囲内に定められている。したがって、本論文で示した定数の値により、種々の散布条件におけるガソリン蒸発拡散挙動を概ね予測可能であると考えられ、ガソリンが散布されたケースにおける火災危険性を定量的に評価する上で有用な情報を提供できるものと期待される。

第4章の参考文献

- 1) P. Cisse and G. A. Karim : “ The rapid formation and dispersion of flammable zones within cylindrical vertical enclosures following the release of a fixed mass of hydrogen and other gaseous fuels into air ” , International Journal of Hydrogen Energy , **32**, 630-637 (2007).
- 2) 岡本勝弘 : “ 石油系液体燃料の火災危険性 ” , 安全工学 , **47**, 147-153 (2008)
- 3) 箭内英治 : “ 接着剤からの出火危険性についての一考察 ” , 消研輯報 , **33**, 10-14 (1979)
- 4) 幸田清一郎 : “ 高濃度メタノール燃料の蒸気組成と燃焼限界 ” , 安全工学 , **33**, 151-156 (1994)
- 5) K.W. Lee : “ A methodology for assessing risk from released hydrocarbon in an enclosed area ” , Journal of Loss Prevention in the Process Industries , **15**, 11-17 (2002).
- 6) 清水幸雄, 藤田佳久, 佐藤和彦, 岩津陽一郎 : “ 密閉室内での気化ガソリン燃焼実験 ” , 日本火災学会誌 , **54**(5), 19-23 (2004)
- 7) 化学工学会監修 : “ 拡散と移動現象 ” , 21-30 (2000), 培風館.
- 8) 深井有 : “ 拡散現象の物理 ” , 8 (1999), 朝倉書店.
- 9) V. Baburauskas : “ Ignition Handbook ” , 849-853 (2003), Fire Science Publishers, A division of Fire Science and Technology Inc., Issaquah, WA.
- 10) 安全工学協会編 : “ 新安全工学便覧 ” , 127 (1999), コロナ社.
- 11) 難波桂芳監修 : “ 爆発防止実用便覧 ” , 523, 540 (2003), サイエンスフォーラム.

Table 4.1 Evaporation constants used in the prediction model.

Type of gasoline	$\alpha_A$ [-]	$\beta_A$ [-]	$\alpha_B$ [-]	$\beta_B$ [-]	$k$ [m/s]
Regular gasoline A	2.51	14.0	$2.23 \times 10^3$	$2.96 \times 10^3$	$2.97 \times 10^{-4}$

Table 4.2 Environmental temperature on Ignition experiments to gasoline vapor from gasoline spill on a floor in frame vessel.

Ignition height $h_i$ [cm]	Environmental temperature, $T$ [°C]				
	$t = 1\text{min}$	$t = 5\text{min}$	$t = 10\text{min}$	$t = 20\text{min}$	$t = 30\text{min}$
50	16	16	16	16	16
40	16	16	16	16	16
30	16	16	16	16	16
20	16	16	16	16	16
10	16	16	16	16	16

Table 4.3 Environmental temperature on Ignition experiments to gasoline vapor from gasoline spill on an upper part in frame vessel.

Ignition height $h_i$ [cm]	Environmental temperature, $T$ [°C]				
	$t = 1\text{min}$	$t = 1\text{min}$	$t = 1\text{min}$	$t = 1\text{min}$	$t = 1\text{min}$
50	17	17	17	17	17
40	17	17	17	17	17
20	17	17	17	17	17
10	17	17	17	17	17

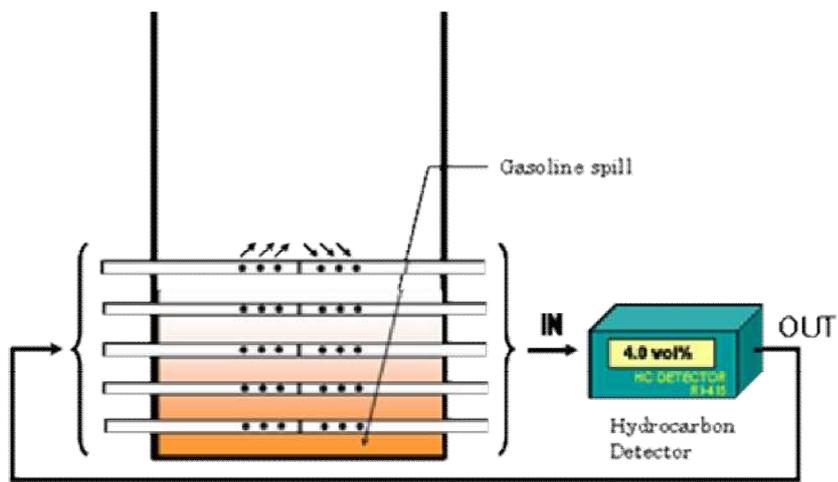


Fig. 4.1. Experimental apparatus of evaporation and diffusion from gasoline spill on a floor.

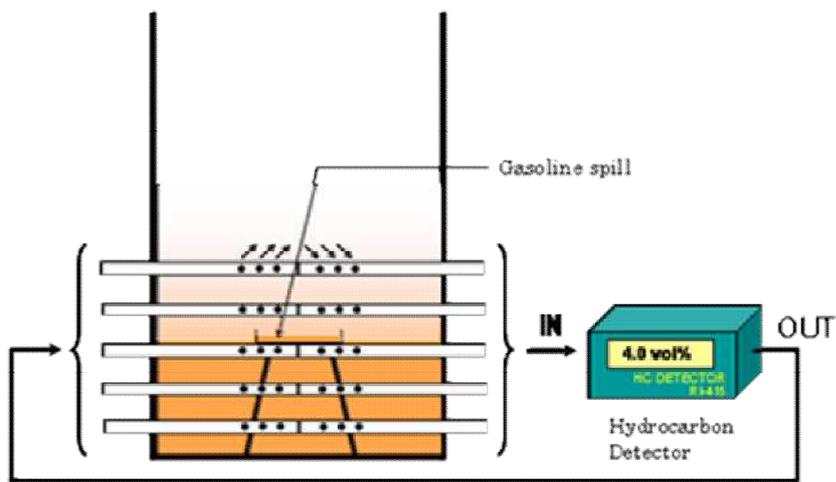


Fig. 4.2. Experimental apparatus of evaporation and diffusion from gasoline spill on an upper part of cylindrical enclosure.

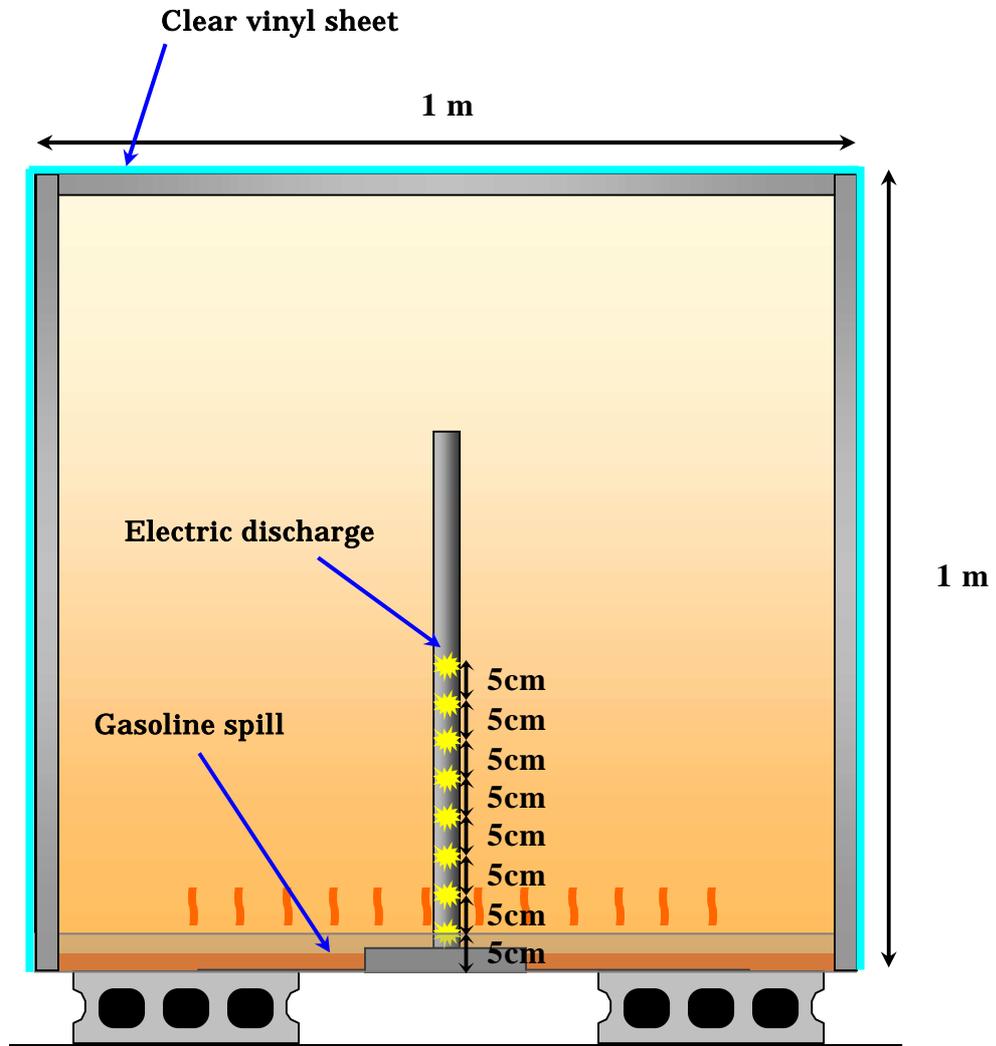


Fig. 4.3. Ignition experimental apparatus to gasoline vapor from gasoline spill on a floor.

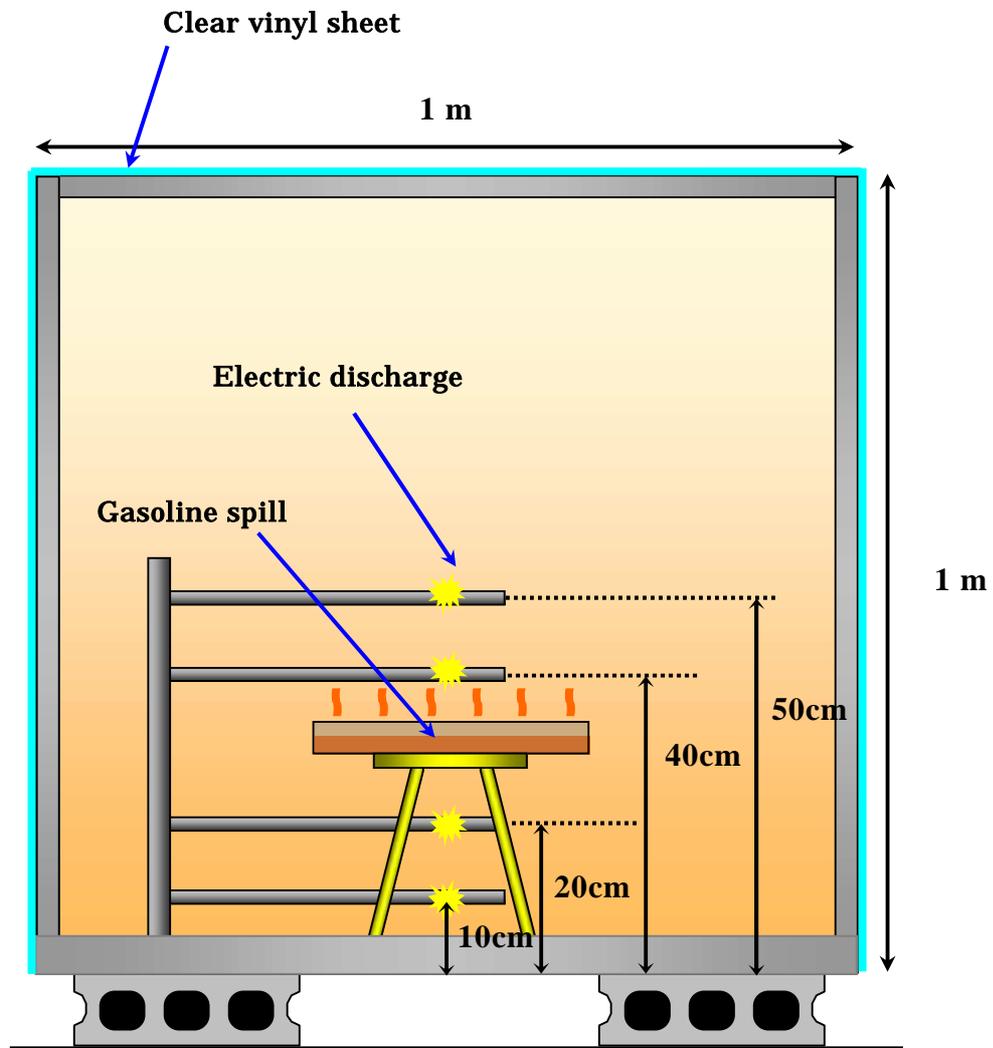


Fig. 4.4. Ignition experimental apparatus to gasoline vapor from gasoline spill on an upper part in frame vessel.

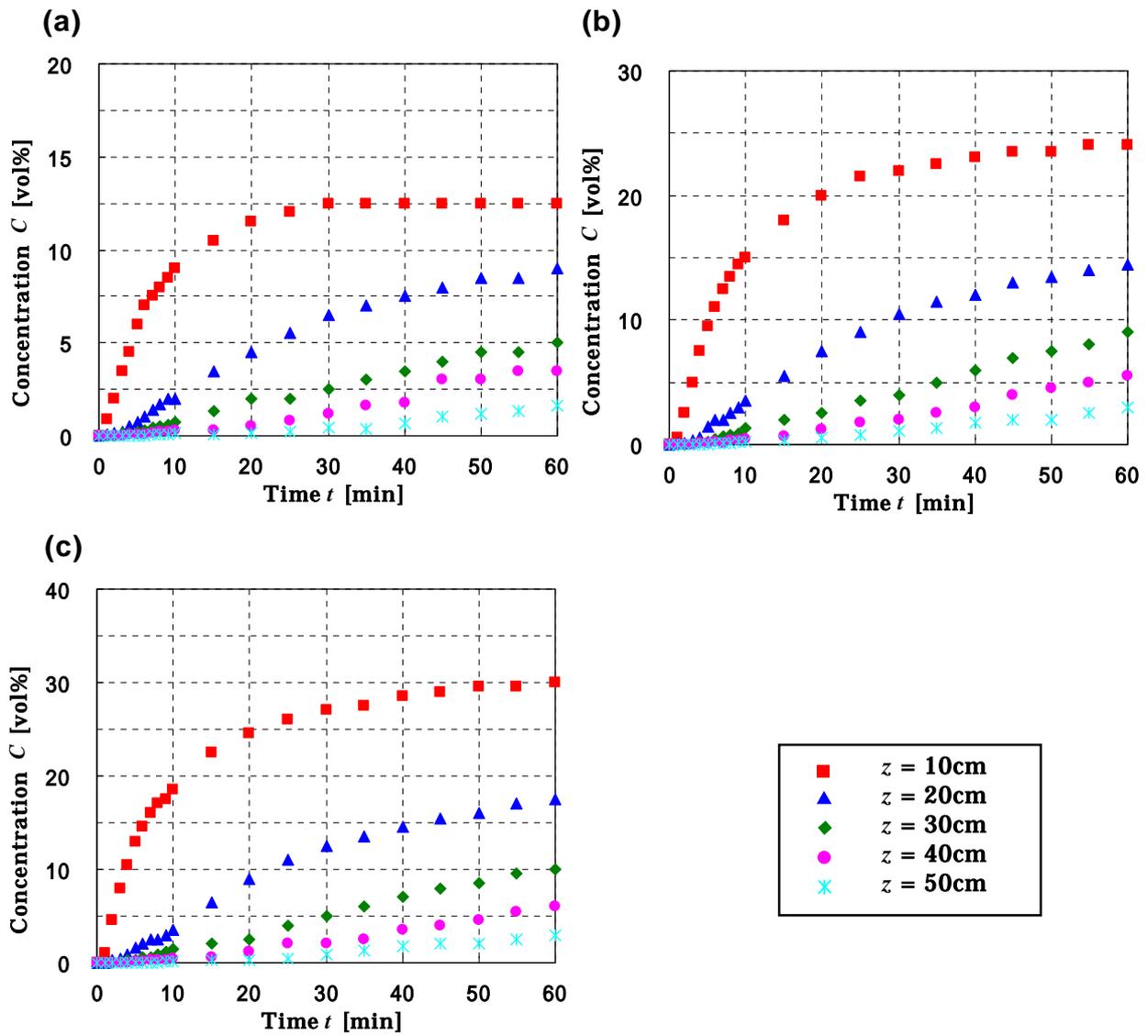


Fig. 4.5 Time change in concentration of gasoline vapor when gasoline was spilt on floor. (a)  $d = 1$ mm ( $19^\circ\text{C}$ ). (b)  $d = 3$ mm ( $18^\circ\text{C}$ ). (c)  $d = 10$ mm ( $19^\circ\text{C}$ ).

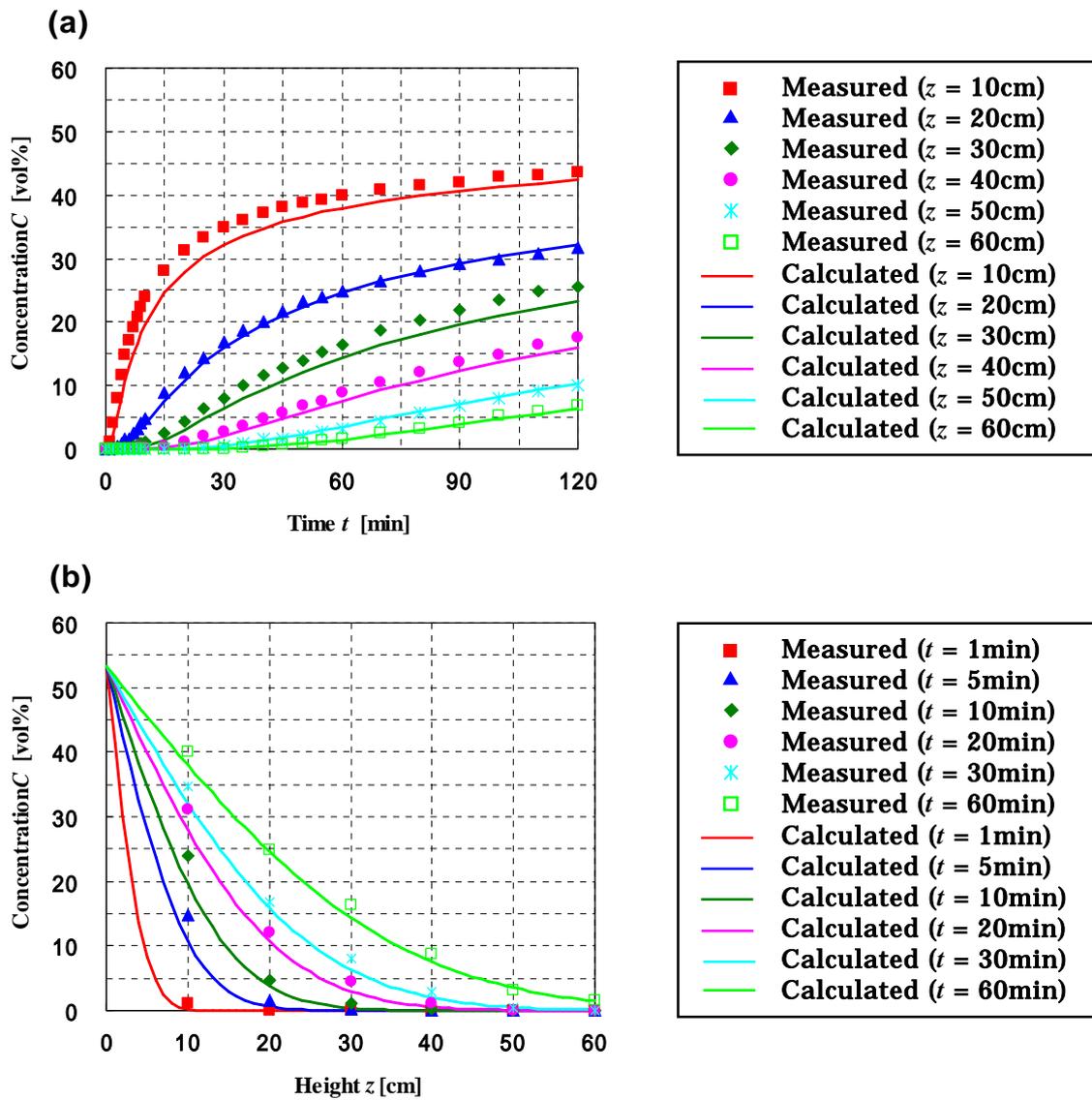


Fig. 4.6 Concentration of n-pentane vapor when n-pentane was spilt on floor at 19 °C. (a) Time change. (b) Concentration distribution in vertical direction.

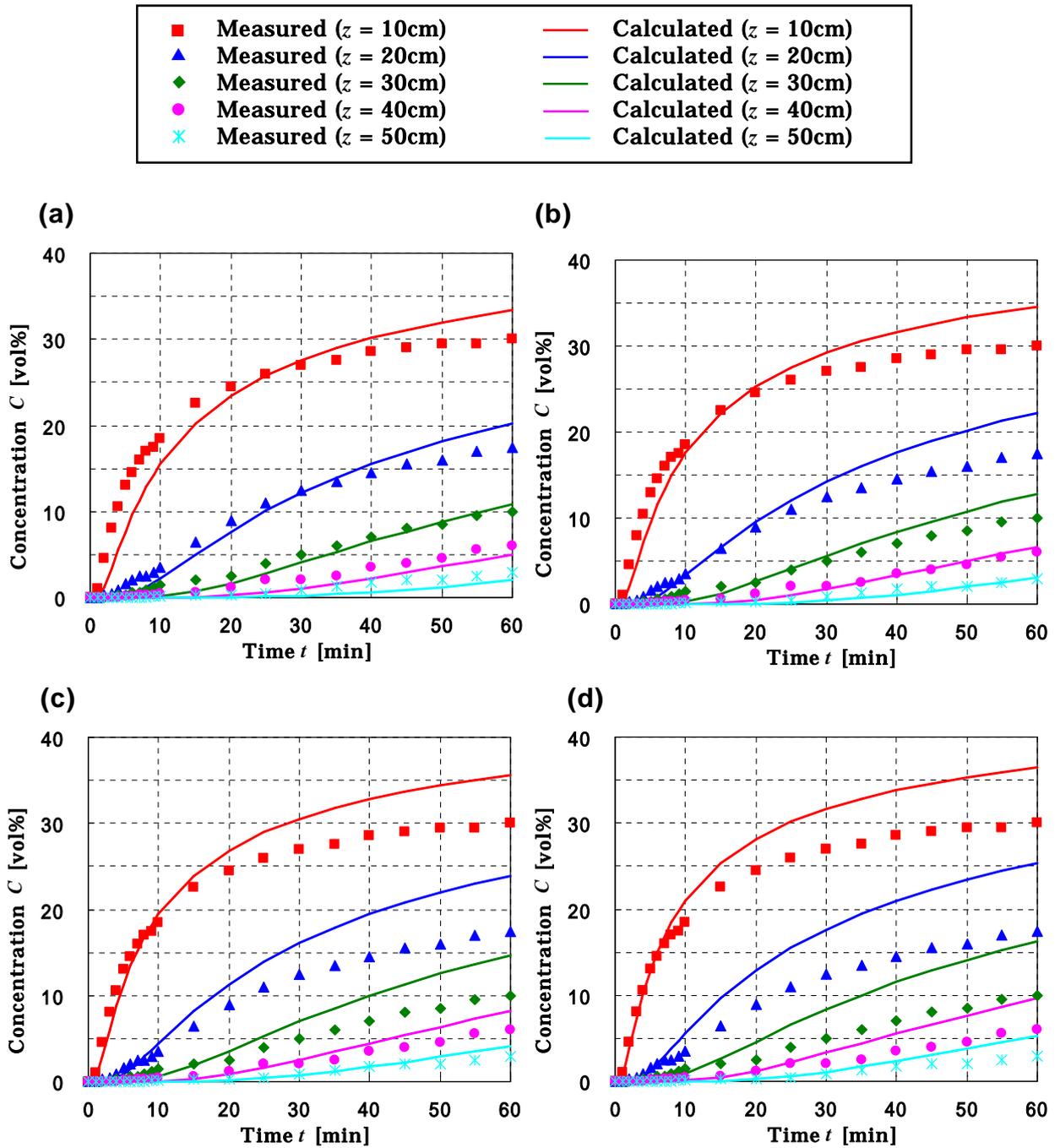


Fig. 4.7 Measured and predicted concentration of gasoline vapor when gasoline was spilt on floor with depth of 10mm at 19°C ( $C_0$ : constant). (a)  $D = 8.33 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s. (b)  $D = 1.00 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. (c)  $D = 1.17 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. (d)  $D = 1.33 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s.

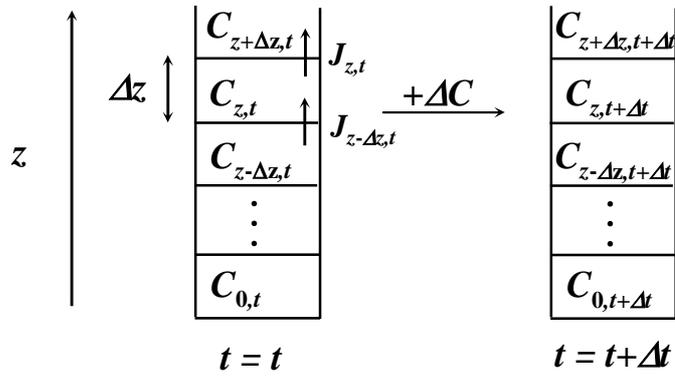


Fig. 4.8 Vertical diffusion model of gasoline vapor.

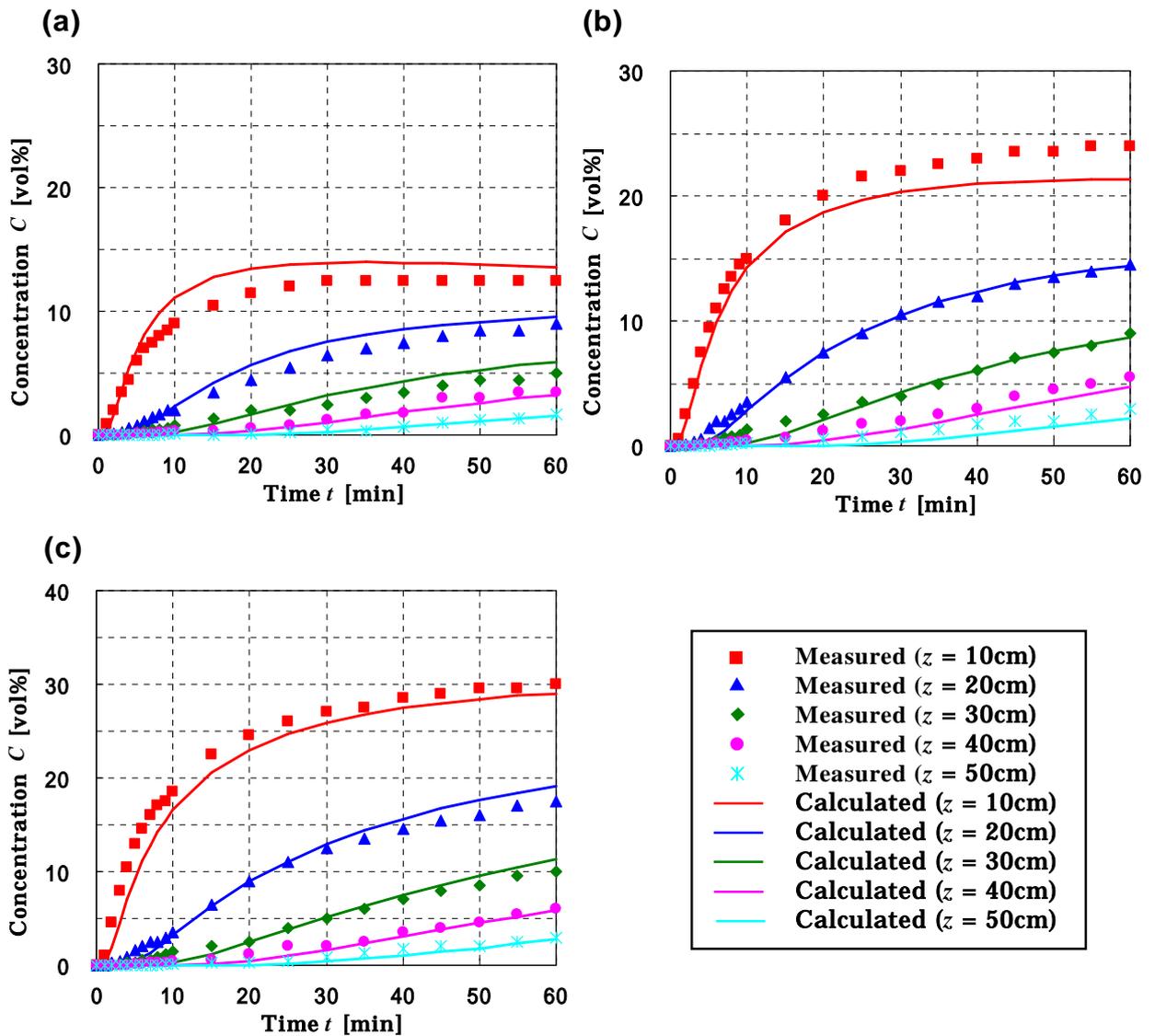


Fig. 4.9 Measured and predicted concentration of gasoline vapor when gasoline was spilt on a floor. (a)  $d = 1$ mm. (b)  $d = 3$ mm. (c)  $d = 10$ mm.

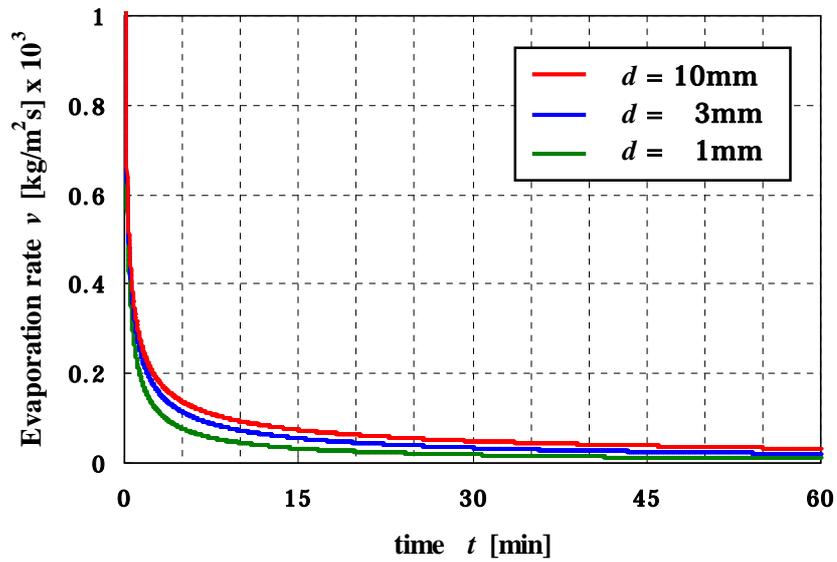


Fig. 4.10 Time change in evaporation rate from gasoline spill when gasoline was spilt on a floor.

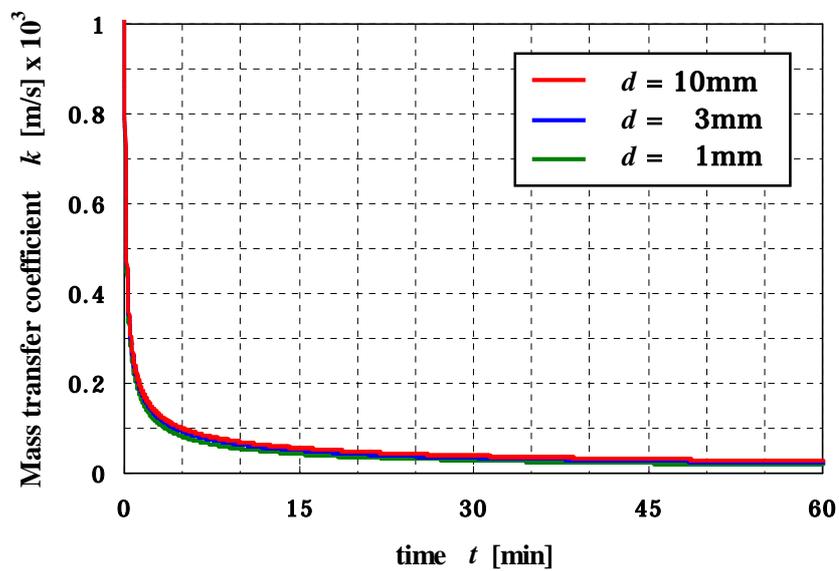


Fig. 4.11 Time change in mass transfer coefficient of gasoline vapor when gasoline was spilt on a floor.

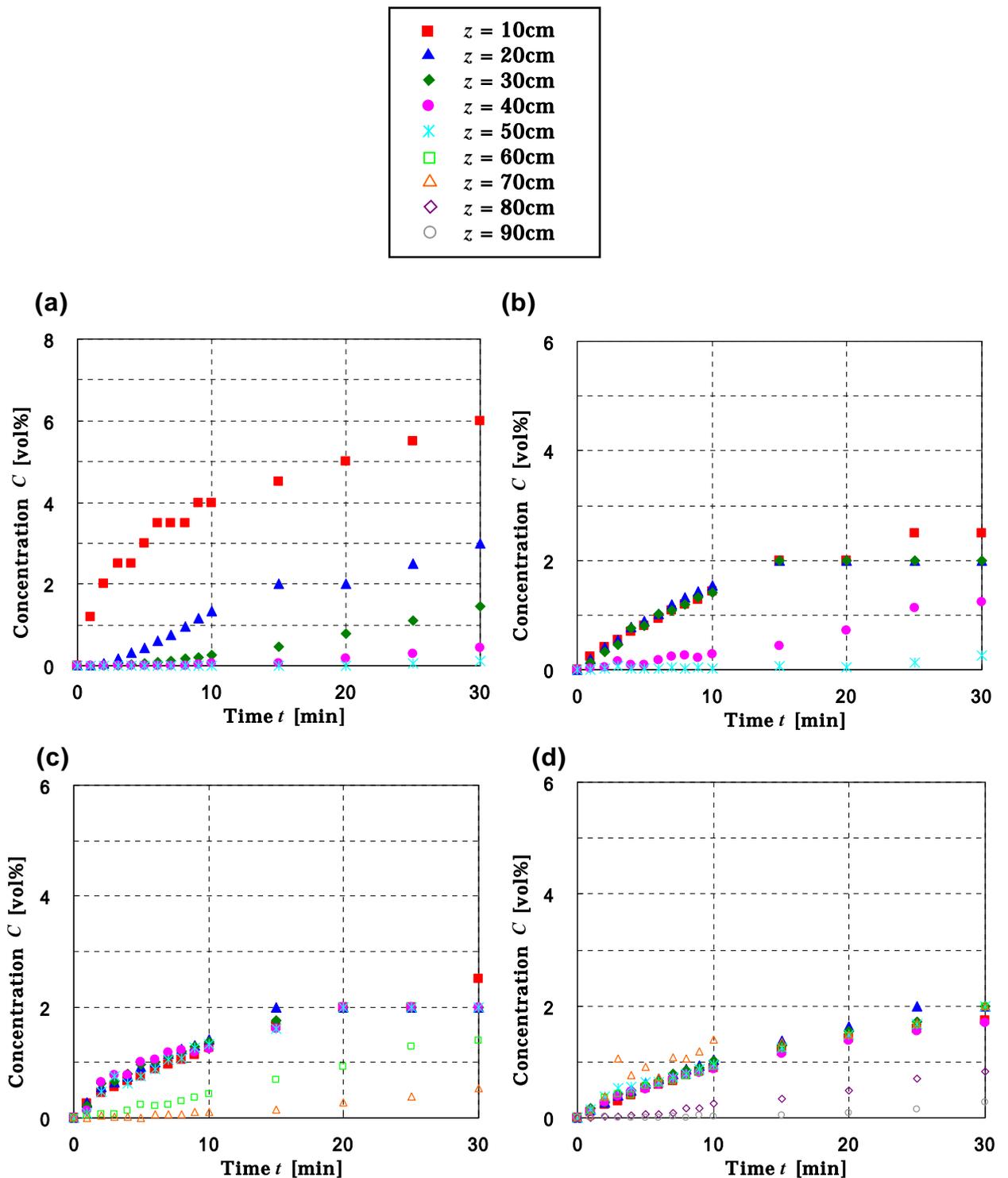


Fig. 4.12 Measured concentration of gasoline vapor when gasoline was spilt on an upper part of cylindrical enclosure. (a)  $z = 10\text{cm}$  ( $16^\circ\text{C}$ ). (b)  $z = 30\text{cm}$  ( $18^\circ\text{C}$ ). (c)  $z = 50\text{cm}$  ( $18^\circ\text{C}$ ). (d)  $z = 70\text{cm}$  ( $18^\circ\text{C}$ ).

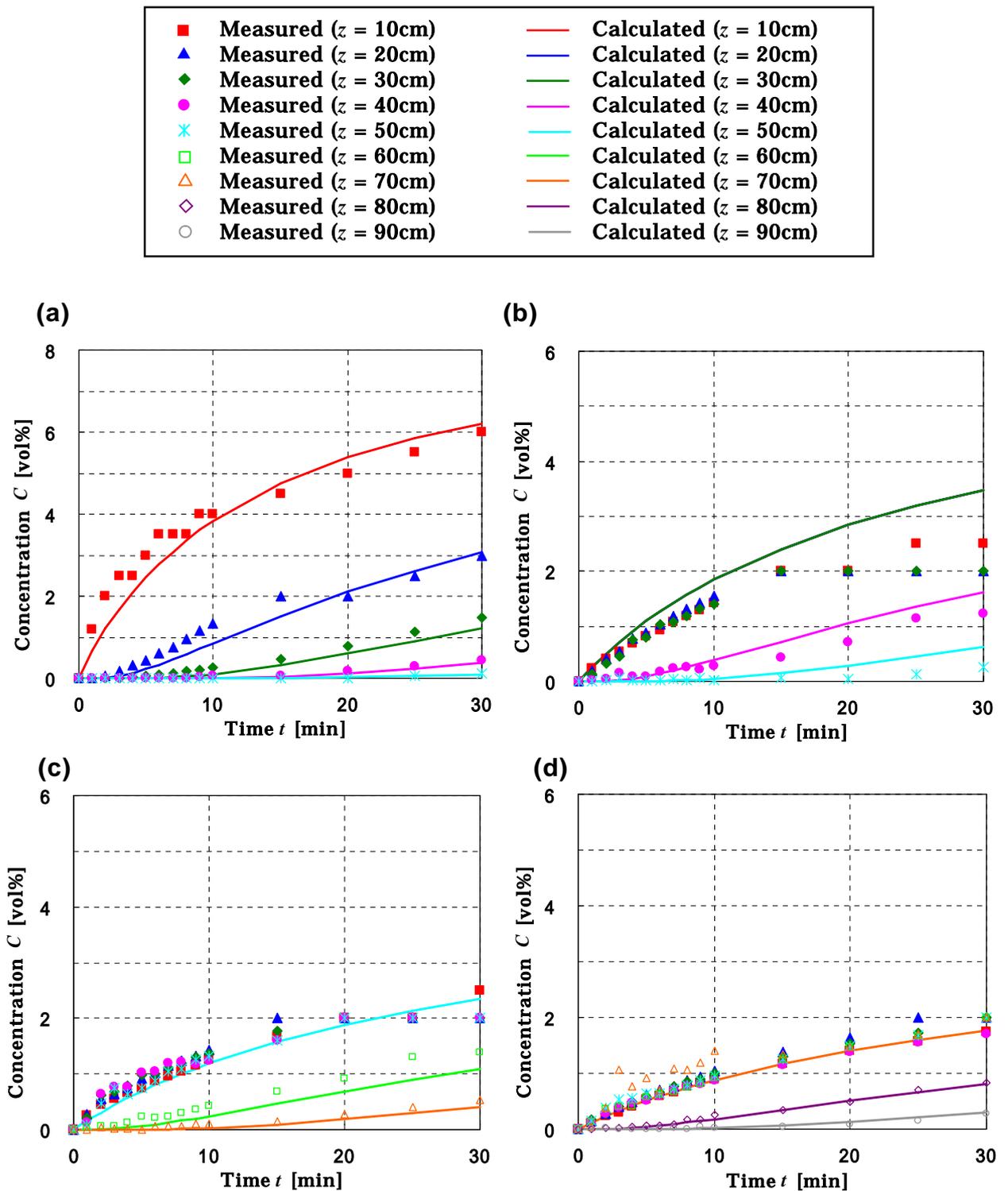


Fig. 4.13 Measured and calculated concentration of gasoline vapor when gasoline was spilt on an upper part of cylindrical enclosure. (a) Regular gasoline A. (b) Regular gasoline B. (c) High-octane gasoline. (a)  $z = 10\text{cm}$ . (b)  $z = 30\text{cm}$ . (c)  $z = 50\text{cm}$ . (d)  $z = 70\text{cm}$ .

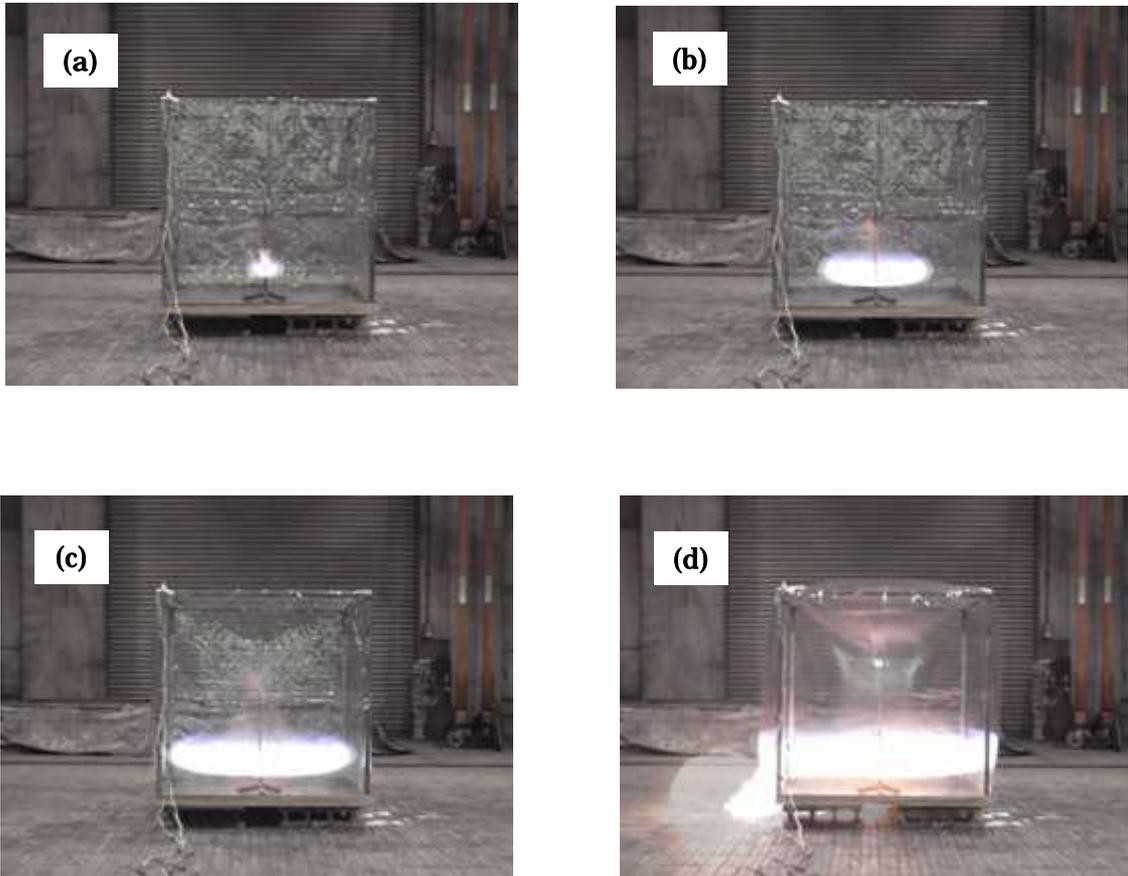


Fig. 4.14 Burning behavior of gasoline vapor from gasoline spill on a floor in frame vessel. ( $h_i = 20$  cm,  $t_i = 10$  min). (a)  $t = 0$ s. (b)  $t = 100$ ms. (c)  $t = 200$ ms. (d)  $t = 300$ ms.

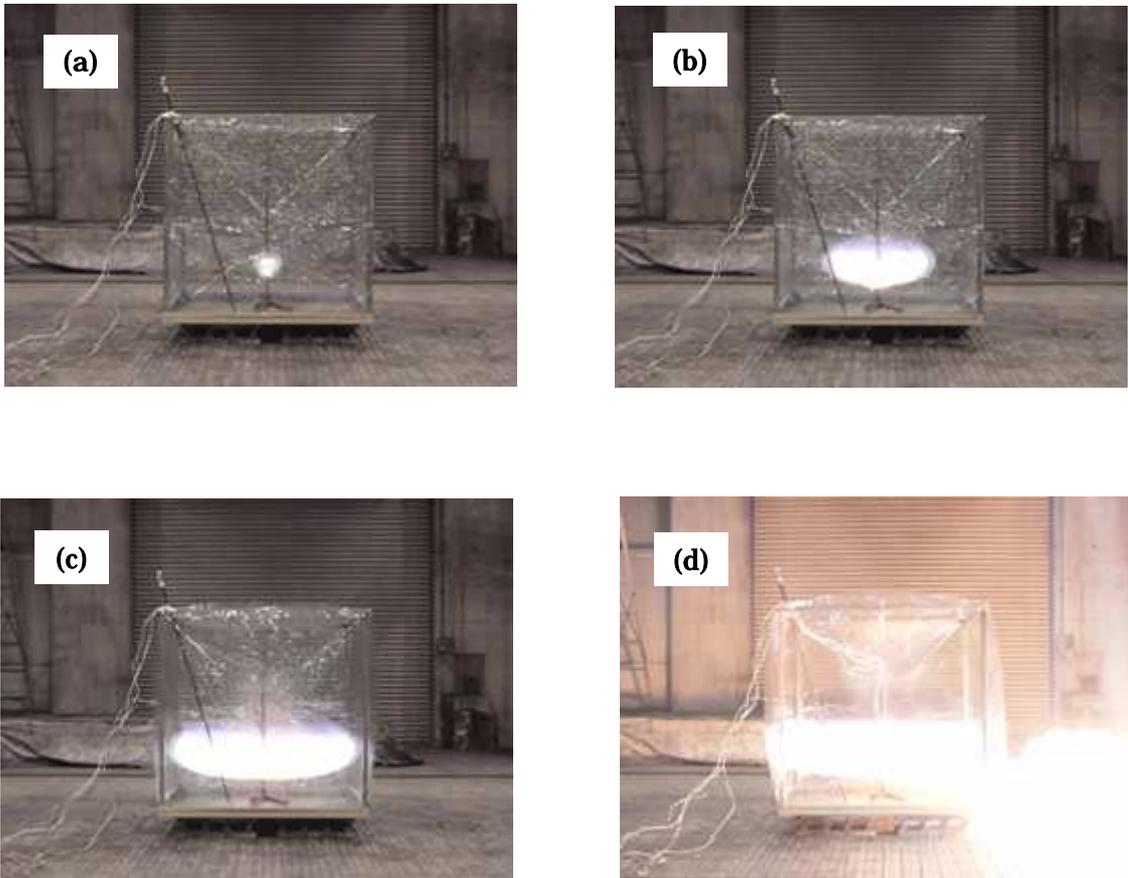


Fig. 4.15 Burning behavior of combustible mixture from gasoline spill on a floor in frame vessel. ( $h_i = 20$  cm,  $t_i = 30$  min). (a)  $t = 0$ s. (b)  $t = 100$ ms. (c)  $t = 200$ ms. (d)  $t = 300$ ms.

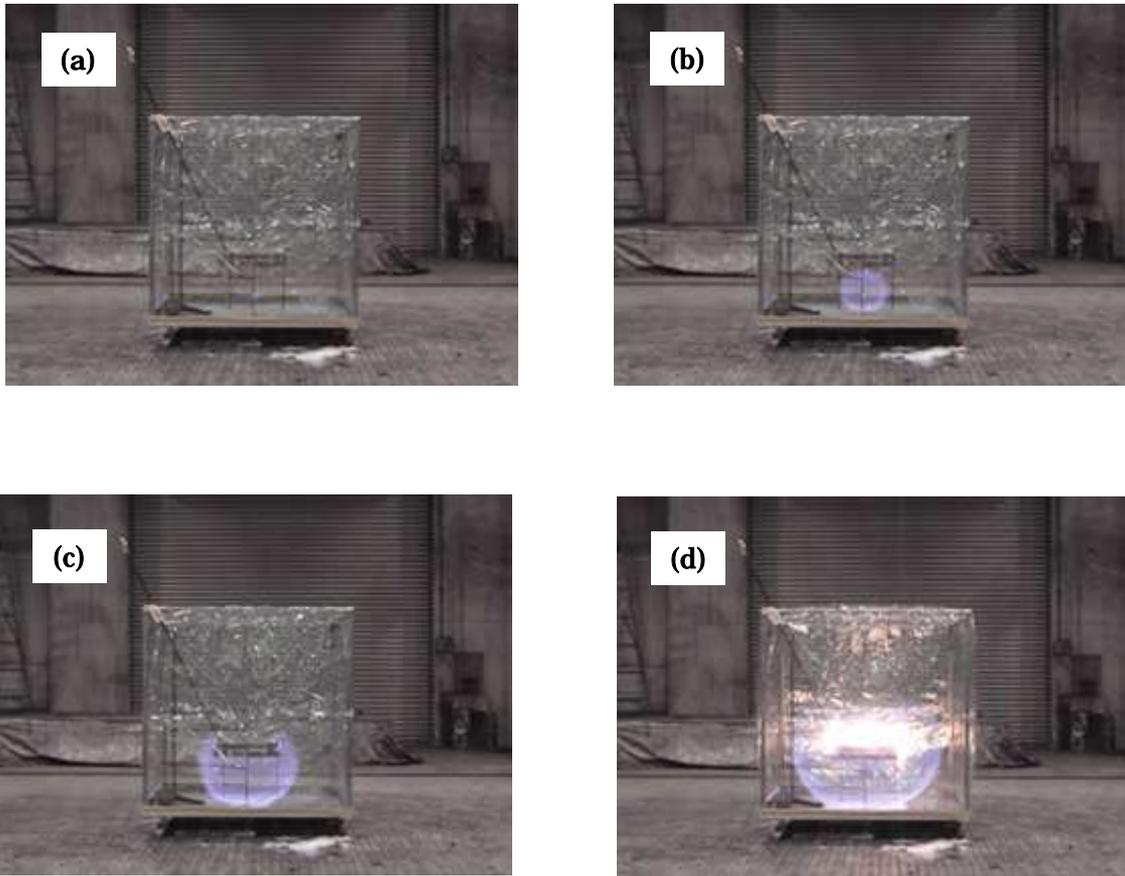


Fig. 4.16 Burning behavior of combustible mixture from gasoline spill on an upper part in frame vessel. ( $h_i = 10\text{ cm}$ ,  $t_i = 20\text{ min}$ ). (a)  $t = 0\text{s}$ . (b)  $t = 100\text{ms}$ . (c)  $t = 200\text{ms}$ . (d)  $t = 300\text{ms}$ .

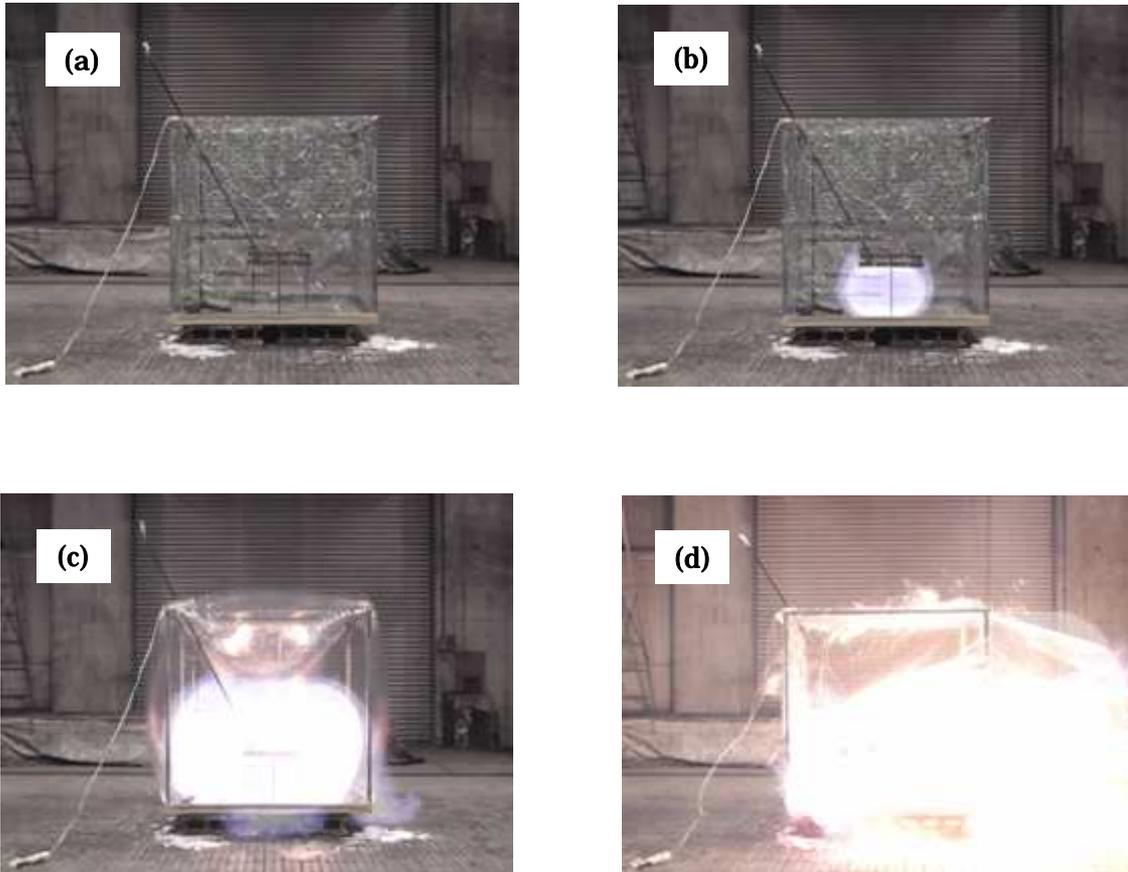


Fig. 4.17 Burning behavior of combustible mixture from gasoline spill on an upper part in frame vessel. ( $h_i = 10$  cm,  $t_i = 30$  min). (a)  $t = 0$  s. (b)  $t = 100$  ms. (c)  $t = 200$  ms. (d)  $t = 300$  ms.

<b>Result</b>		<b>Ignition</b>
	×	<b>Non-ignition</b>
<b>Prediction</b>		<b>Ignition</b>
		<b>Non-ignition</b>
<b>(Predicted concentration [%])</b>		

(a)

Ignition height $h_i$ [cm]	Ignition time, $t_i$ [min]				
	1	5	10	20	30
5	×	×	×	×	×
	(5.7%)	(16.1%)	(17.6%)	(17.3%)	(16.6%)
10	×	×	×	×	×
	(0%)	(6.5%)	(10.5%)	(12.8%)	(13.3%)
15	×	×	×	×	×
	(0%)	(1.8%)	(5.2%)	(8.7%)	(10.0%)
20	×	×	×	×	×
	(0%)	(0.35%)	(2.2%)	(5.4%)	(7.1%)
25	×	×	×	×	×
	(0%)	(0.05%)	(0.74%)	(3.0%)	(4.8%)
30	×	×	×	×	×
	(0%)	(0%)	(0.20%)	(1.6%)	(3.0%)
35	×	×	×	×	×
	(0%)	(0%)	(0.05%)	(0.72%)	(1.8%)
40	×	×	×	×	×
	(0%)	(0.14%)	(0.01%)	(0.30%)	(1.0%)

(b)

Ignition height $h_i$ [cm]	Ignition time, $t_i$ [min]				
	1	5	10	20	30
10	×	×	×	×	×
	(0.24%)	(1.0%)	(1.8%)	(2.8%)	(3.4%)
20	×	×	×	×	×
	(0.24%)	(1.0%)	(1.8%)	(2.8%)	(3.4%)
40	×	×	×	×	×
	(0%)	(0.09%)	(0.36%)	(1.0%)	(1.6%)
50	×	×	×	×	×
	(0%)	(0%)	(0.04%)	(0.27%)	(0.60%)

Fig. 4.18 Results of ignition experiments and ignition prediction. (a) gasoline spill on a floor. (b) gasoline spill on an upper part.

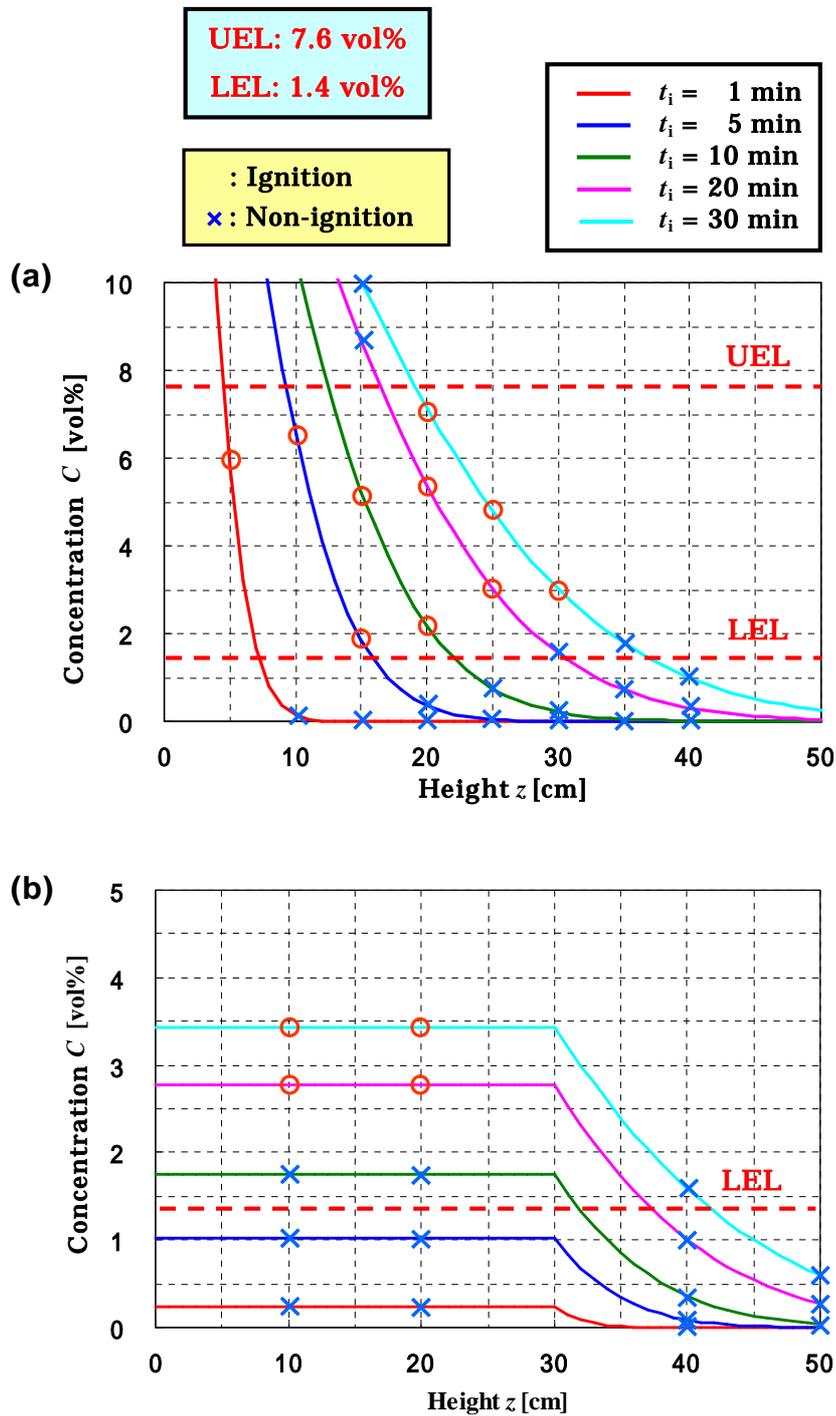


Fig. 4.19 Results of Ignition experiments and predicted concentration of gasoline vapor. (a) gasoline spill on a floor. (b) gasoline spill on an upper part.

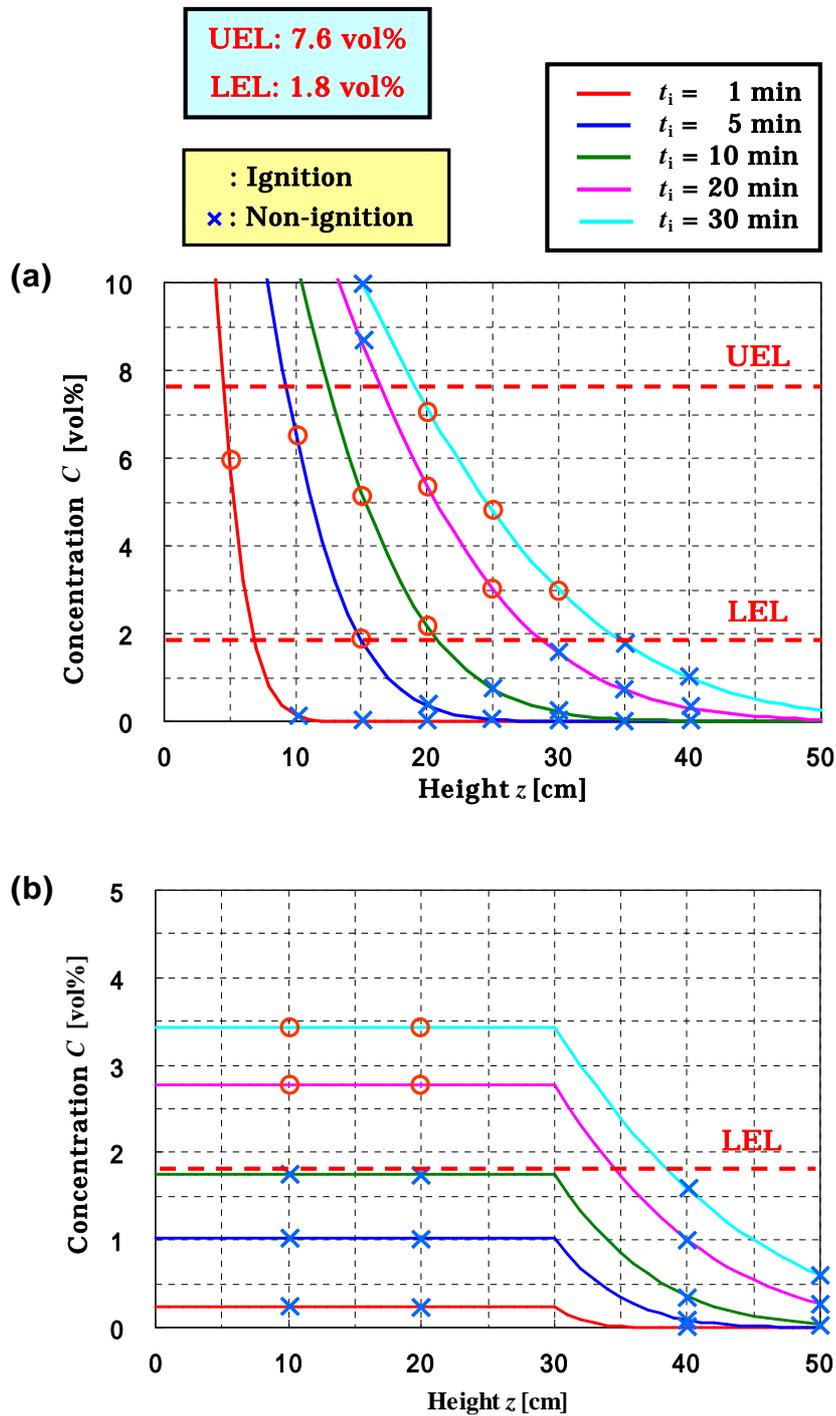


Fig. 4.20 Results of Ignition experiments and predicted concentration of gasoline vapor. (a) gasoline spill on a floor. (b) gasoline spill on an upper part.

## 第 5 章

# 任意混合割合の自動車ガソリン - 灯油混合 燃料の蒸発特性と着火危険性に関する検討

5.1 諸言	107
5.2 実験方法	108
5.2.1 試料の調製	108
5.2.2 蒸気圧測定	108
5.2.3 蒸発速度測定	109
5.2.4 引火点測定	109
5.2.5 混合燃料蒸発拡散実験	109
5.2.6 混合燃料蒸気着火実験	110
5.3 結果と考察	110
5.3.1 蒸発による成分組成変化	110
5.3.2 蒸発による蒸気圧変化	111
5.3.3 蒸発による蒸発速度変化	112
5.3.4 混合燃料蒸気発生量の予測	113
5.3.5 蒸発による引火点変化	115
5.3.6 混合燃料蒸発拡散実験	116
5.3.7 混合燃料蒸気着火実験	117
5.4 結言	118
第 5 章の参考文献	121

## 第5章 任意混合割合の自動車ガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性と着火危険性に関する検討

### 5.1 諸言

前章までに、ガソリンの蒸発特性とガソリン蒸気の拡散挙動をモデル化することにより、種々の散布条件におけるガソリン蒸気の濃度分布を予測する手法を提唱し、ガソリン散布時におけるリスクアセスメントを実施する上で有用な情報を提供できることを示してきた。

灯油は、ガソリンと同様に入手が容易な液体燃料であり、しばしば放火の際の助燃剤として使用される。同じ石油系液体燃料であるガソリンと灯油は、床面に散布された場合の液体燃料としての燃焼性状には大きな差が現れないが<sup>1)</sup>、灯油の蒸気圧はガソリンに比べて極めて小さいことから、室温において周囲に可燃性混合気を形成する危険性は全く示さない。液体燃料を用いた放火事件においては、故意あるいは偶発的に、ガソリンと灯油が混合されて使用されるケースも散見されるが、ガソリンに灯油が混合された場合にどの程度危険性が低下するか、または、灯油にガソリンが混合した場合どの程度危険性が増すかを定量的に明らかにした研究としては、灯油を燃料とするカートリッジ式石油ストーブにガソリンを誤給油した場合の危険性<sup>2-7)</sup>や、灯油の混合によるガソリンの引火点および蒸気圧の変化について議論した例<sup>8-11)</sup>が見られるのみで、可燃性蒸気の発生量や蒸気の拡散挙動について詳細に研究した例はない。液体燃料が散布されたケースにおける火災危険性評価を行うには、可燃性蒸気の形成範囲を正確に予測する必要がある。ガソリンに灯油が混合されると、その蒸気圧は大きく低下するため、可燃性蒸気の発生量は低下し、可燃性混合気の形成範囲も狭まることが予想されるが、その変化は灯油の混合割合によって大きく変動すると考えられる。

本章では、市販の自動車用レギュラーガソリンと白灯油を混合した燃料を試料とし、混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化と、床面に混合燃料が散布されたケースにおける液面周囲に形成される蒸気濃度分布の時間変化を測定した。混合燃料をガソリンと灯油の2成分系混合液体と考え、蒸発して失われる蒸気中のガソリン蒸気と灯油蒸気のモル比がそれぞれの蒸気分圧の比に等しいと仮定した混合燃料の蒸発モデルを用いて、蒸発の進行により変化する液相中のガソリンと灯油の混合比および蒸発特性の変化を予測し、実測した蒸発特性変化との比較を行い、混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化について、定量的に考察した。また、一次元拡散方程式<sup>12,13)</sup>を用いて、床面に混合燃料を散布した場合の混合燃料蒸発拡散挙動をモデル化することにより、任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発時における可燃性蒸気濃度分布を予測する手法を提唱した。さらに、混合燃料蒸気濃度分布の実測結果や混合蒸気への着火実験結果と比較を行うことにより、提唱した混合燃料蒸気濃度分布予測手法につい

て検証した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試料の調製

蒸発特性および蒸気の拡散挙動を測定するガソリン - 灯油混合燃料（以下、混合燃料と称する）は、第3章で既に各種蒸発特性データを測定した自動車用レギュラーガソリン B および市販の白灯油（以下、灯油と称する）を、重量混合比「2:1」、「1:1」、「1:2」で混合することにより、3通りの混合割合で調製した。以下、これら3種類の混合燃料試料を、2:1混合燃料、1:1混合燃料、1:2混合燃料と称する。作成した3種類の混合燃料は、金属トレイに入れて、約20℃で自然に蒸発させることにより、蒸発率  $a$  が 0.05 ~ 0.25 の蒸発混合燃料試料を蒸発率 0.05 間隔で作成し、蒸気圧測定および引火点測定に用いた。使用したガソリンおよび灯油の蒸発特性データを Table 5.1 に示す。灯油の蒸発特性については、ガソリンと同様に第3章で示した方法により測定した。ガソリンと灯油の蒸気圧  $p$  [Pa] や蒸発速度  $v$  [kg/m<sup>2</sup> s] は、下式のとおり計算される。

$$p = 1000 \exp(\beta_A - \beta_B / T) \exp\{(\alpha_A - \alpha_B / T)a\} \quad (5.1)$$

$$v = kpM / RT \quad (5.2)$$

ここで  $R$  は気体定数 (8.314 J/molK)、 $T$  は絶対温度 [K] である。 $M$  は分子量 [kg/mol] である。ガソリンおよび灯油の平均分子量は、蒸発の進行によらずに、それぞれ 80 g/mol、120 g/mol で一定であると仮定した。

式(5.1)および式(5.2)により、灯油の 10 ~ 30℃ における蒸発による蒸気圧および蒸発速度変化を予測し、その蒸気圧曲線および蒸発速度曲線を Fig. 5.1 および Fig. 5.2 に示す。次節以降では、これらの蒸発特性データを混合燃料液面における境界条件として、混合燃料油の蒸発特性変化および蒸気濃度分布の予測を行う。

### 5.2.2 蒸気圧測定

調製した蒸発混合燃料試料について、10 ~ 40℃ まで 5℃ 間隔で蒸気圧を測定した。蒸気圧の測定は、田中科学製自動蒸気圧試験器 AVP-30D により行った。試料ポンベに約 30ml の事前に十分に冷却した試料を入れ、蒸気を発生させる空間となる空気室を取り付ける。空気室は、5℃ に保った水槽中に開口部を下にして十分な時間浸漬した後、水槽浴から取り出し、空気室内の空気が温まらないように手早く試料ポンベと接合する。空気室と接合した試料ポンベを 5℃ に保った水槽に入れ、ポンベ内の試料と空気の温度が一定となるまで振とうし、ポンベ内の圧力上昇を測定した。測定後、

水槽の温度を 5℃ 上昇させ、水温が安定した後、ポンペ内の圧力上昇を測定した。これを設定上限の温度まで繰り返した。空気室と接合した状態で試料ポンペを加熱すると、空気室内の空気の膨張によりポンペ内の圧力が上昇する。そのため、試料が満たされていない空のポンペを用いて、初期空気温度からの上昇によるポンペ内の圧力上昇を予め測定し、この圧力上昇分を測定されたポンペ内の圧力上昇値から差し引くことにより、試料の蒸気圧を得た。

### 5.2.3 蒸発速度測定

調製後に軽質成分が損失しないように、密栓をして冷暗所に保管した新品状態の混合燃料を試料として、蒸発速度を測定した。蒸発速度は、蒸発による重量変化を測定することにより求めた。重量変化の測定は、ザルトリウス製荷重計 CP4202S (最小秤量：0.01g) で行った。液体試料を正方形の金属トレイ (底面積：0.1m<sup>2</sup>) に入れて、荷重計の上に乗せて蒸発させ、重量減少量を測定した。蒸発実験は、液厚  $d$  を 2mm として、室温約 20℃、ドラフトチャンバー内でファンを運転せずに無風条件下で行った。荷重は、10 秒間隔で PC にデータを取り込み、蒸発率が所定値 (2:1 混合燃料は 0.5, 1:1 混合燃料は 0.4, 1:2 混合燃料は 0.3) に到達するまでの時間変化を測定した。また、直径 80 $\mu$ m の熱電対を容器底面に設置し、液体試料の温度変化を測定した。

### 5.2.4 引火点測定

調製した蒸発混合燃料試料について、引火点を測定した。引火点は、田中理化器製自動引火点試験器を用いて、測定した。試料カップに 50ml の蒸発変性試料を入れ、蓋をかぶせ密閉する。1°C/min の昇温速度で試料を加熱しながら、0.5°C 間隔で、試料カップ蓋ののぞき穴から口火を近づけ、閃光を発生した温度を記録する。試料カップに試料を入れた蓋をした以後の操作は自動で行われる。各蒸発変性試料について、予備試験を 1 回行い、閃光を発生した温度を予期引火点とした。その後、予期引火点よりも 5℃ 低い温度を測定開始温度に設定して、試験を 3 回行い、記録された着火温度のうち最も温度を引火点とした。なお、冷却ユニットの冷却能力により、-30°C 以下の引火点は測定できなかった。

### 5.2.5 混合燃料蒸発拡散実験

内径 60cm、高さ 100cm の上部が開放された円筒形容器の底部に、1:1 混合燃料を容器底部全体 (0.28m<sup>2</sup>) に散布し、所定時間経過後 ( $t=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60$  min) の高さ 10cm から 50cm までの 10cm 間隔における蒸気濃度を測定した。混合燃料蒸気拡散実験装置を Fig.5.3 に示す。蒸発拡散実験は、散布した混合燃料の液厚を 1mm, 2mm, 3mm と変えて行った。混合燃料蒸気

濃度の測定は，理研計器製赤外線式炭化水素濃度計 RI-415 により行った．濃度計の校正はイソブタンを用いて行った．

なお，円筒容器を用いた混合燃料蒸発拡散実験は，十分に広い開放空間で行い，円筒容器外の領域のガソリン蒸気濃度はゼロとみなせると考える．

### 5.2.6 混合燃料蒸気着火実験

1 辺 100cm の枠型容器内の底面全体に，1 : 1 混合燃料を液厚 1mm となるように注ぎ入れて蒸発拡散させた .6 kV のネオントランスを用いて，容器内で火花放電させ(電極間隔：約 2 mm)，混合燃料蒸気への着火の有無を確認した．電気火花は，実験毎に高さを変化させて，所定時間経過後 ( $t_i = 5, 10, 20, 30 \text{ min}$ ) に発生させた．電気火花の発生箇所の高さ  $h_i$  は，10, 20, 30, 40 cm に設定した．混合燃料蒸気着火実験装置を Fig.5.4 に示す．

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 蒸発による成分組成変化

多成分系混合液体の蒸発モデルについては第2章で提唱したが，ガソリン - 灯油混合燃料をガソリンと灯油の2成分系の混合液体と考え，その蒸発による成分組成の変化を予測する．

混合液体から蒸発して気相に失われていく混合燃料蒸気の組成は，液相と熱平衡が成立している気相の組成に等しいと仮定した蒸発モデルを想定した．つまり，蒸発して失われる混合燃料蒸気中のガソリンと灯油のモル比がそれぞれの蒸気圧の比に等しいと考え，ガソリンモル分率と灯油モル分率  $y_g, y_k$  は，液体中の各成分のモル分率  $x_g, x_k$  と蒸気圧  $p_g, p_k$  [kPa]を用いて，次のように表される．

$$y_g = x_g p_g / (x_g p_g + x_k p_k) \quad (5.3)$$

$$y_k = x_k p_k / (x_g p_g + x_k p_k) \quad (5.4)$$

式(5.3)および式(5.4)で得られる蒸気中のガソリンと灯油の成分組成を用いて，微小量  $dw$  [g]の蒸気が蒸発する際に液相から失われるガソリンと灯油のモル数  $N_g, N_k$  [mol]は，下式のように表される．

$$dN_g = y_g dw / (y_g M_g + y_k M_k) \quad (5.5)$$

$$dN_k = y_k dw / (y_g M_g + y_k M_k) \quad (5.6)$$

$M_g, M_k$  はガソリンと灯油の分子量 [g/mol]である．それぞれ，80 g/mol，120 g/molで一定であると仮定する．

この蒸発モデルにおいては，ガソリンと灯油の混合燃料を2成分系の混合液体に近似して，その成分組成変化を予測しているが，ガソリンと灯油はそれ自体が多成分系混合液体であるため，蒸発の進行により軽質成分が失われて蒸気圧が低下する．第3章において，ガソリンの蒸気圧は蒸発率の指数関数で近似できることが明らかになっていることから，ガソリンと灯油の蒸気圧  $p_g, p_k$  は，それぞれの蒸発率  $a_g, a_k$  の増加に対応して低下させた．

$$p_g = \exp(\beta_{A,g} - \beta_{B,g}/T) \exp\{(\alpha_{A,g} - \alpha_{B,g}/T)a_g\} \quad (5.7)$$

$$p_k = \exp(\beta_{A,k} - \beta_{B,k}/T) \exp\{(\alpha_{A,k} - \alpha_{B,k}/T)a_k\} \quad (5.8)$$

式(5.3)～式(5.8)を用いて，蒸発の進行によるガソリンと灯油成分の混合燃料中のモル分率変化を計算した．ガソリンと灯油の混合比が異なる5種類(3:1混合燃料，2:1混合燃料，1:1混合燃料，1:2混合燃料，1:3混合燃料)の混合燃料を20で蒸発変性させた場合の成分組成の変化を Fig. 5.5 に示す．また，混合燃料を構成するガソリンと灯油の蒸発率の変化を Fig. 5.6 に示す．

いずれの混合比においても，蒸気圧の高いガソリン成分が優先的に失われていることが分かる．蒸気圧の小さい灯油は，ガソリンの蒸発が進んでガソリンの蒸気圧が小さくなってから蒸発し始める．

### 5.3.2 蒸発による蒸気圧変化

混合燃料の蒸発の進行による蒸気圧変化は，蒸発モデルにより求められた Fig. 5.5 および Fig. 5.6 に示す液相中の各成分のモル分率  $x_g, x_k$  と蒸発率  $a_g, a_k$  から，計算することができる．

$$\begin{aligned} p &= x_g p_g + x_k p_k \\ &= x_g \exp(\beta_{A,g} - \beta_{B,g}/T) \exp\{(\alpha_{A,g} - \alpha_{B,g}/T)a_g\} \\ &\quad + x_k \exp(\beta_{A,k} - \beta_{B,k}/T) \exp\{(\alpha_{A,k} - \alpha_{B,k}/T)a_k\} \end{aligned} \quad (5.9)$$

ガソリンと灯油の蒸気圧  $p_g, p_k$  は，式(5.7)および式(5.8)から求めることができる．そこで，10～25における混合燃料の蒸気圧変化を計算し，実測蒸気圧と比較して，Fig. 5.7 に示す．いずれの系においても，蒸気圧の計算値は実測蒸気圧と良い一致を示したことから，混合燃料をガソリンと灯油の2成分系と仮定した蒸発モデルにより，蒸発の進行による混合燃料の蒸気圧変化を正確に予測できることが分かった．

理想液体における蒸気圧と温度の関係を表す Clausius – Clapeyron の式が，多成分

系混合油においても成り立つことが報告されており<sup>14,15)</sup>，ガソリンにおいても良く成り立つことを第3章で示した。

$$\ln p = A - B/T \quad (5.10)$$

$p$  は蒸気圧 [kPa]， $T$  は絶対温度 [K]， $A$  および  $B$  は蒸気圧定数である。

ここで，蒸発モデルにより求められる液相中の各成分のモル分率  $x_g, x_k$  と蒸発率  $a_g, a_k$  を用いて，3：1 混合燃料，2：1 混合燃料，1：1 混合燃料，1：2 混合燃料，1：3 混合燃料について，10～40 における混合燃料の蒸気圧変化を計算し，蒸気圧の対数  $\ln p$  を絶対温度  $1/T$  の逆数に対してプロットした。混合燃料の10～40 における蒸気圧変化を Fig. 5.8 に， $1/T - \ln p$  プロットを Fig. 5.9 に示す。 $1/T - \ln p$  プロットを最小二乗法により直線近似し，切片と傾きから Clausius - Clapeyron の式の蒸気圧定数  $A, B$  をそれぞれ得た。さらに，蒸気圧定数  $A, B$  を蒸発率  $a$  に対してプロットし，これらのプロットの近似直線から得られる傾き  $\alpha_A, \alpha_B$  と切片  $\beta_A, \beta_B$  をそれぞれ求めた。得られた定数  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  の値を Table 5.2 に示す。

$$A = \alpha_A a + \beta_A \quad (5.11)$$

$$B = \alpha_B a + \beta_B \quad (5.12)$$

式(5.11)および式(5.12)を式(5.10)の Clausius - Clapeyron の式に代入することにより，混合燃料の蒸気圧  $p$  と蒸発率  $a$  の関係は次のように得られる。

$$\ln p = (\alpha_A - \alpha_B / T)a + (\beta_A - \beta_B / T) \quad (5.13)$$

$$p = \exp(\beta_A - \beta_B / T) \exp\{(\alpha_A - \alpha_B / T)a\} \quad (5.14)$$

混合燃料の蒸発モデルを用いて蒸気圧変化を予測し，定数  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  の値を得ることによって，式(5.14)を用いて任意の温度における蒸発変性した混合燃料の蒸気圧を計算することができる。

### 5.3.3 蒸発による蒸発速度変化

3 種類の混合燃料の蒸発実験における蒸発率に対する蒸発速度と液温の変化を Fig.5.10 および Fig.5.11 に示す。混合燃料の蒸発速度は，蒸発が進行するにつれて軽質成分が失われることから，徐々に低下した。

第3章でも示したように，ガソリンの蒸発速度  $v$  [m/s]は，式(5.15)のように蒸気圧  $p$

[Pa]に比例することが知られている<sup>16)</sup>。

$$v = kpM / RT \quad (5.15)$$

ただし,  $k$  は物質移動係数 [m/s],  $M$  は分子量 [kg/mol],  $R$  は気体定数 (8.314 J/molK) である。

ガソリンあるいは灯油のみの蒸発実験により求めた各成分の物質移動係数  $k$  [m/s] は Table 5.1 に示したが, ガソリン - 灯油混合燃料はガソリンと灯油から構成される 2 成分と考え, その蒸発速度  $v$  は各成分の蒸発速度  $v_g, v_k$  とモル分率  $x_g, x_k$  の積の和で表わされると仮定した<sup>17)</sup>。

$$v = x_g v_g + x_k v_k = x_g k_g p_g M_g / RT + x_k k_k p_k M_k / RT \quad (5.16)$$

蒸発実験で実測した液温と蒸発モデルから求まる液相中の成分組成変化により, (5.16)を用いて 3 種類の混合燃料 (2 : 1 混合燃料, 1 : 1 混合燃料, 1 : 2 混合燃料) の蒸発速度変化を計算した。各混合燃料における蒸発速度実測値と計算値を比較して Fig.5.12 に示す。混合燃料の蒸発速度変化の計算値と実測値はほぼ一致したことから, 蒸発モデルにより, 蒸発の進行による混合燃料の蒸発速度変化を予測することができるとことが明らかとなった。

#### 5.3.4 混合燃料蒸気発生量の予測

前節で述べたように, 蒸発モデルにより求められた液相中の各成分のモル分率  $x_g, x_k$  と蒸発率  $a_g, a_k$  から, 式(5.16)を用いて蒸発速度変化を計算することができる。そこで, 10 ~ 25 における 5 種類の混合燃料 (3 : 1 混合燃料, 2 : 1 混合燃料, 1 : 1 混合燃料, 1 : 2 混合燃料, 1 : 3 混合燃料) の蒸発速度変化を計算し, Fig. 5.13 に示す。得られた蒸発速度の対数を蒸発率に対してプロットしたところ, Fig. 5.14 に示すように, 得られた  $a - \ln v$  プロットは高い直線性を示すことから, 蒸発率  $a$  と蒸発速度  $v$  の関係は, 下式のように指数関数で近似することができる。

$$v = me^{-na} \quad (5.17)$$

プロットを直線近似し, 近似直線の切片と傾きから, 蒸発速度定数  $m, n$  を求めた。得られた蒸発速度定数  $m, n$  を Table 5.3 に示す。

蒸発速度は単位面積・微小時間あたりの重量減少量であるから, 蒸発速度  $v$  は式 (2.17) のとおり表される。

$$v = -\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} \quad (5.18)$$

$S$  は蒸発面積 [m<sup>2</sup>] ,  $w_0$  は液体初期重量 [kg] ,  $w$  は液体重量 [kg] である。

式(5.17)を式(5.18)に代入することにより , 式(5.19)が得られる .

$$-\frac{1}{S} \frac{dw}{dt} = me^{-na} \quad (5.19)$$

また , 重量変化と蒸発率変化の関係

$$dw = -w_0 da \quad (5.20)$$

より , 蒸発率と時間の関係は ,

$$e^{na} da = \frac{Sm}{w_0} dt \quad (5.21)$$

と表される .

式(5.21)の初期条件は ,

$$t = 0, a = 0 \quad (5.22)$$

より , 式(5.21)の両辺を積分して , 以下のとおり , 時間と蒸発率  $a$  及び蒸発量  $aw_0$  の関係式が得られる .

$$a = \frac{1}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (5.23)$$

$$aw_0 = \frac{w_0}{n} \ln \{ mnSt / w_0 + 1 \} \quad (5.24)$$

混合燃料の蒸気発生量は時間の対数で表され , Fingas が提唱した実験的蒸発量予測式<sup>12)</sup>と一致する結果となった .

時間と蒸発面積の積をガソリン初期重量で除した  $St/w_0$  を単位面積時間  $\theta$  [m<sup>2</sup>s/kg] として定義することにより , 式(5.24)は下式のように書き直される .

$$a = \frac{1}{n} \ln \{ mn\theta + 1 \} \quad (5.25)$$

式(5.25)を用いて , 規格化した時間である単位面積時間  $\theta$  と蒸発率  $a$  の関係を図示

することにより、混合燃料の散布面積や散布量、つまり液厚に依存しない蒸発特性曲線を作成することができる。Table 5.3 に示した近似指数関数の定数  $m, n$  を用いて、Fig. 5.15 に5種類の混合燃料（3：1混合燃料，2：1混合燃料，1：1混合燃料，1：2混合燃料，1：3混合燃料）の10～30℃における混合燃料蒸発特性曲線を示す。蒸発条件に対応する単位面積時間を計算することにより、任意の時間経過後の燃料蒸発量を蒸発特性曲線から読み取ることが可能となる。このように、ガソリンと灯油の混合比が既知であれば、任意の温度、散布条件における混合燃料散布時の可燃性蒸気発生量が予測可能となる。

### 5.3.5 蒸発による引火点変化

引火点においては、混合燃料液面上の蒸気濃度は、混合燃料蒸気 - 空気混合気の燃焼下限界濃度に等しいと仮定した。ガソリンと灯油を混合した燃料の蒸気の主成分は、ガソリンから発生する蒸気とほぼ同じであると考え、混合燃料蒸気 - 空気混合気の燃焼下限界濃度はガソリン蒸気 - 空気混合気の燃焼下限界濃度 1.4vol%<sup>18)</sup> と等しいとした。混合燃料液面上の蒸気濃度、つまり混合燃料の飽和蒸気圧濃度が 1.4vol% となる混合燃料の蒸気圧は 1.4kPa であることから、蒸発混合燃料試料の温度と蒸気圧の関係を表す式(5.14)により、蒸発率が  $a$  である変性ガソリン試料の引火点  $T_f$  は、式(5.26)により求められる。

$$T_f = \frac{\alpha_B a + \beta_B}{\alpha_A a + \beta_A - \ln(1.4)} \quad (5.26)$$

式(5.26) を用いて、3種類の混合燃料の0～0.25までの蒸発試料の予測引火点を求めた。引火点の測定結果と予測引火点を Fig. 5.16 に示す。

Fig. 5.16 に示すように、引火点の予測値は実測結果とほぼ一致した。蒸発率 0.1 以下の蒸発 2：1 混合燃料，蒸発率 0.05 以下の蒸発 1：1 混合燃料，蒸発率 0 の 1：2 混合燃料は、引火点が -30℃ 以下であり、測定できなかった。いずれの混合燃料も蒸発の進行により引火点は上昇し、1：2 混合燃料は、蒸発が進行するにつれて 40 付近まで引火点が増加することが明らかとなった。

また、任意の混合割合の混合燃料の温度と蒸気圧の関係を表す式(5.9)から、混合燃料蒸気圧が、飽和蒸気圧濃度と燃焼下限界濃度が等しくなる 1.4 kPa になる温度を計算することによって、ガソリンと灯油の混合割合の変化による混合燃料の引火点変化を計算した。式(5.9)の蒸気圧  $p$  に 1.4 kPa を代入し、蒸発率  $a$  を 0 とすることによって、ガソリンの重量分率が  $x_g$  である混合燃料の引火点  $T_f$  は式(5.27)のように表せる。

$$1.4 = x_g \exp(\beta_{A,g} - \beta_{B,g} / T_f) + (1 - x_g) \exp(\beta_{A,k} - \beta_{B,k} / T_f) \quad (5.27)$$

ガソリン重量分率と引火点の関係図を Fig. 5.17 に示す．このように，温度と混合燃料蒸気圧の関係式を用いることによって，灯油混合によるガソリン引火点の変化を予測することができる．

### 5.3.6 混合燃料蒸発拡散実験

円筒容器底面に 1:1 混合燃料を散布し，高さ 0~50 cm における散布後 1 時間までの混合燃料蒸気濃度を Fig.5.18 に示す．蒸発拡散実験を行った際の周囲温度を Table 5.4 に示す．液厚の大きい条件では，液厚が小さい条件に比べ，低沸点成分の絶対量が多いので，蒸発速度の低下が遅い．そのため，液面に近い低い位置では，液厚が大きいほど蒸気濃度の上昇は早くなった．

床面に混合燃料を散布した場合における蒸気濃度分布を，前章で示した次元拡散モデルによって予測する．混合燃料の蒸発拡散現象では，混合燃料の飽和蒸気圧濃度は蒸発の進行につれて低下する．したがって，液面付近の濃度であるガソリンの飽和蒸気圧濃度を蒸発量に対応して変化させる必要がある．蒸発時における混合燃料の飽和蒸気圧濃度  $C_{0,t}$  は，蒸気圧と蒸発率および温度の関係式(5.14)を用いて，下式のとおり表される．

$$C_{0,t} = (100/101.3)p = (100/101.3)\exp(\beta_A - \beta_B/T)\exp\{(\alpha_A - \alpha_B/T)a\} \quad (5.28)$$

このときの蒸発率  $a$  は，混合燃料の累積蒸発量から求める．

前章で述べたとおり，蒸気濃度  $C_{z,t}$  は，拡散方程式を数値積分することにより計算する．高さ  $z$  における時間  $t$  での濃度変化  $\Delta C_{z,t}$  は，下式のとおり表される．

$$\Delta C_{z,t} = D(C_{z-\Delta z} - 2C_z + C_{z+\Delta z})\Delta t / \Delta z^2 \quad (5.29)$$

初期条件を  $t = 0, C = 0$ ，時間間隔を  $\Delta t = 1$  s，高さ間隔を  $\Delta z = 0.5$  cm として，式(5.28)および式(5.29)を用いて，混合燃料蒸気濃度分布を求めた．計算した蒸気濃度を実測値と比較して Fig.5.19 に示す．混合燃料蒸気濃度の計算値は実測値と良い一致を示したことから，混合燃料飽和蒸気圧濃度を蒸発率に対応して変化させた蒸発拡散モデルで，混合燃料床面散布時における蒸発拡散挙動を予測できることが明らかとなった．

また，Table 5.2 に示した  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  の値を用いて，混合比の異なる混合燃料が 20，液厚 1mm で，床面に散布された場合における燃料蒸気濃度分布を予測し，高さ別に Fig.5.20 に示す．Fig.5.20 から，ガソリン割合が高いほど，蒸気圧が高くなって蒸気発生量が増えることから，蒸気濃度が高くなることが予想された．このように，混合燃料の蒸発モデルおよび蒸気の拡散モデルを用いることによって，任意混合割合

のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発拡散挙動を予測可能である。

### 5.3.7 混合燃料の蒸気着火実験

1m 立方の枠型容器の床面から混合燃料を蒸発・拡散させ、経過時間と高さを変えて容器中心部分で電気火花を発生させることにより、着火の有無を確認した。着火実験実施時における温度を Table 5.5 に示す。また、10分、高さ 20cm で着火した火炎の伝播状況を Fig.5.21 に示す。

底面に混合燃料を散布して、容器内に形成された可燃性混合気に着火した実験では、火炎核が形成された後は可燃範囲に入っている領域を球形に火炎は広がるが、燃焼下限界濃度となる上端と燃焼上限界濃度となる下端に火炎が到達すると、上下方向の火炎伝播はこれ以上進まなくなり、横方向にのみ広がった。この結果から、混合燃料を床面散布した場合にはガソリンを散布した場合と同様に、液面上方に負の濃度勾配を有する蒸気濃度分布が層状に形成されていることが確認できた。

前述した混合燃料蒸発拡散モデルにより、Table 5.3 に示した温度を用いて、枠型容器内の燃料蒸気濃度を計算した。混合燃料から発生する蒸気の成分は、ガソリン蒸気と類似すると考え、混合燃料蒸気 - 空気混合気の可燃範囲はガソリンと同様に 1.4vol% ~ 7.6vol%<sup>14,15)</sup> と仮定し、着火の有無を予測した。着火実験結果とモデルによる着火予測を比較し、混合燃料蒸発拡散モデルの検証を行った。着火実験の結果と蒸発拡散モデルによる着火予測を Fig.5.22 に示す。また、拡散モデルから計算した蒸気濃度分布を重ねて、着火実験結果を × で Fig.5.23 に示す。

着火実験の結果は、高さ 20cm および 40cm においては、計算した蒸気濃度から予測される着火の有無と一致した。しかし、高さ 10cm における 10分と高さ 30cm における 30分では、蒸発拡散モデルにより得られた濃度はいずれも可燃範囲に入っているにもかかわらず、着火実験では着火が確認されなかった。前章でもガソリンの蒸発拡散現象について述べたように、多成分系液体の蒸発拡散現象では、蒸発初期とそれ以降では蒸気を構成する成分組成は変化する。本実験のように床面に混合燃料を散布した場合、発生した蒸気は上方へ向かって拡散することになるが、蒸発初期段階における燃料蒸気の主成分となる C4 成分 (n-ブタン、イソブタン) の燃焼下限界濃度が 1.8vol% である<sup>19,20)</sup> ことから、蒸発初期に発生した蒸気が上方へ拡散する先端付近の燃焼下限界濃度は、1.4vol% よりも大きくなると考えられる。また、時間の経過によりガソリン由来の軽質成分が失われると、灯油由来のノナン、デカンといった飽和炭化水素が発生蒸気の主成分へと代わってくることから、液面に近い低い位置の燃焼範囲はこれらの飽和炭化水素の値と近くなることが予想される。床面に混合燃料を散布した場合の蒸気濃度分布は、上に向かうほど低くなる濃度勾配を有することから、可燃領域上端は燃焼下限界濃度、下端は燃焼上限界濃度によって決定されることになる。以上のことを考慮し、着火の有無を判定する燃焼下限界濃度を C4 と同程度の 1.8vol%、

燃焼上限界濃度をノナンの 5.9vol%<sup>19,20)</sup> とすると, Fig.5.24 に示すように, 1.4 ~ 7.6vol%の燃焼範囲では予測と着火実験結果が一致しなかった 2 箇所の条件においても, 着火実験の結果は拡散モデルによる蒸気濃度予測と一致する結果が得られた。しかし, 燃焼下限界濃度を 1.8vol%に上げることにより, 着火実験で着火が確認された高さ 20cm における 10 分では予測濃度が 1.4vol%であったことから燃焼下限界濃度以下となり, 予測と着火実験結果が一致しなくなった。着火を判定するために用いた燃焼範囲は全ての着火条件を通して 1.4 ~ 7.6vol%と規定したが, 多成分系の混合蒸気の燃焼限界濃度は成分組成や温度に大きな影響を受けることから, 燃焼範囲は着火条件ごとに変動することが予想される。また, 燃料散布後 10 分, 高さ 20cm では, 高さが 1cm 下がると濃度が約 0.3vol%高くなり, 時間が 1 分前後することにより約 0.25vol%濃度が変動することから, 蒸気濃度が燃焼限界付近となる条件では, 着火時間や着火高さのずれといった実験による誤差も, 着火の予測と結果の違いを生じさせる要因になったと考えられる。このように, 蒸気濃度が燃焼限界付近となる一部の条件では, 着火予測が実験結果と異なる結果が得られたが, 提唱した蒸発拡散モデルを用い, 混合燃料蒸気濃度分布を計算することにより, 混合燃料の蒸発拡散による可燃性混合気の形成範囲を概ね予測できることが確認できた。また, 混合燃料系における燃焼範囲は厳密に規定することが困難であったことから, 散布燃料の火災危険性評価を行う際には, 安全性を高めるためにも燃焼範囲を広めに規定する必要がある。

前章でも述べたように, ガソリンや灯油は多成分系液体燃料であり, その組成や物性は製品ごとに異なる。しかし, これまでに述べた手法により, これらの液体燃料の  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $\beta_A$ ,  $\beta_B$ ,  $k$  といった蒸発特性を表す定数を測定することによって, 任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性や蒸発拡散挙動を予測することができる。

#### 5.4 結言

液体燃料散布時における火災危険性評価を行う際に必要となるガソリンと灯油混合時の危険性の変化を明らかにすることを目的として, 市販の自動車用レギュラーガソリンと白灯油を混合した燃料を試料として, 混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化と, 床面に混合燃料が散布されたケースにおける液面周囲に形成される混合燃料蒸気濃度分布の時間変化を測定した。蒸発して失われる蒸気中のガソリン蒸気と灯油蒸気のマール比がそれぞれの蒸気分圧の比に等しいと仮定した混合燃料の蒸発モデルを用いて, 蒸発の進行による液相中のガソリンと灯油の混合比の変化を予測し, 実測した蒸発特性変化との比較を行い, 混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化について, 定量的に考察した。また, 次元拡散方程式<sup>12,13)</sup>を用いて, 床面に混合燃料を散布した場合の蒸発拡散挙動をモデル化することにより, 任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発時における可燃性蒸気濃度分布を予測する手法を提唱した。さらに, 蒸気濃度分布の実測結果や蒸気への着火実験結果と比較を行うことにより, 提唱した

混合燃料蒸気濃度分布予測手法について検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) ガソリンと灯油でそれぞれ個別に測定した蒸気圧特性データを用いた蒸発モデルにより得られた成分組成変化により計算した混合燃料の蒸気圧変化は、実測蒸気圧変化と良く一致することを確認し、本論文で提唱した蒸発モデルにより、蒸発の進行による混合燃料の成分変化を予測可能であることを示した。
- (2) 蒸発モデルにより得られた成分組成変化から計算した混合燃料の蒸気圧と温度の関係を Clausius - Clapeyron の式に当てはめて得られた Clausius - Clapeyron 定数  $A$ ,  $B$  は、蒸発率  $a$  と線形関係にあることを確認し、蒸気圧  $p$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。この関係式を用いて、温度  $T$  と蒸発率  $a$  が既知であれば、蒸気圧  $p$  が予測可能であることを示した。
- (3) 蒸発モデルにより得られる成分組成変化を用いて、蒸発の進行による混合燃料の蒸発速度変化を予測可能であることを示した。また、混合燃料の蒸発速度変化は蒸発率の指数関数で表されることを明らかとし、各混合割合における蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。
- (4) 蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式から、混合燃料蒸発量  $aw_0$  は時間の対数関数で表わされることを示し、任意の蒸発条件における混合燃料の蒸発量が予測できることを示した。
- (5) ガソリン重量分率  $x_g$ , 蒸発率  $a$ , 温度  $T$  および蒸気圧  $p$  の関係式から、変性混合燃料の引火点を予測する手法を提案し、蒸発の進行により変性した混合燃料の引火点の変化が予測可能であることを示した。
- (6) 混合燃料の蒸気圧および蒸発速度データを混合燃料液面における境界条件として、蒸発拡散モデルにより計算した燃料蒸気濃度分布は、蒸発拡散実験の実測結果とほぼ一致することを確認した。
- (7) 枠型容器を用いて床面散布条件で混合燃料を蒸発・拡散させた蒸気への着火実験における着火の有無は、蒸気濃度が燃焼限界付近となる条件において、蒸発拡散モデルによる着火予測と一部異なったが、燃料蒸気の成分組成や温度の違いによる可燃範囲の変化を考慮すると、蒸発拡散モデルにより求めた燃料蒸気濃度分布から予測した着火の有無と一致することが分かった。

- (8) 提唱した蒸気拡散モデルを用いて、燃料蒸気濃度分布を計算することにより、混合燃料を床面に散布した場合における可燃性混合気の形成範囲を概ね予測できることを確認した。ただし、散布燃料の火災危険性評価において、安全性を確保するためには、着火を判定するための可燃範囲を広めに設定することが必要である。
- (9) ガソリンや灯油の $\alpha_A$ 、 $\alpha_B$ 、 $\beta_A$ 、 $\beta_B$ 、 $k$ といった予測モデル中の蒸発特性を表す定数を測定することにより、任意の割合で混合したガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性や蒸気拡散挙動を予測することができることを示した。本手法により、これらの液体燃料が任意混合割合で混合し、散布されたケースにおける火災危険性を定量的に評価する上で有用な情報を提供できるものと期待される。

第5章の参考文献

- 1) 岡本勝弘, 三浦仁, 落合聡, 渡邊憲道, 萩本安昭: “床面に散布した液体燃料の燃焼性状”, 日本法科学技術学会誌, **10**, 87-97 (2005)
- 2) 岡本勝弘, 佐藤英樹, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ガソリンを誤用したカートリッジ式石油ストーブからの溢油の実験的予測”, 日本鑑識科学技術学会誌, **6**, 35-427 (2001)
- 3) 島田由夫, 川崎昭: ガソリン誤用による石油ストーブの発火機構, 火災, **26**, 21 - 29 (1976)
- 4) 原實, 土方忠道, 宮川育郎: 強制排気式石油ストーブの火災危険, 火災, **29**, 46 - 52 (1979)
- 5) 新居秀敏: 灯油とガソリンの混合油を使用した場合の石油ストーブの発火危険性, 火災, **37**, 7 - 11 (1987)
- 6) 那波英文, 松原美之: 誤注油によるカートリッジ式石油ストーブの火災発生機構, 日本火災学会研究発表会概要集, 228 - 231 (1995)
- 7) 松原美之, 那波英文: カートリッジタンク式石油ストーブへのガソリン誤注油による火災発生の機構, 消研輯報, **50**, 35 - 38 (1996)
- 8) J. E. Shepherd and F. A. Perez: “Kerosene lamps and cook stoves – The hazards of gasoline contamination”, Fire Safety Journal, **43**, 171-179 (2008).
- 9) J. E. Shepherd, J. C. Krok and J. J. Lee: “Jet A explosion experiments: laboratory testing”, Technical report FM97-5, GALCIT (1997).
- 10) J. E. Shepherd, C. D. Nuyt and J. J. Lee: “Flash point and chemical composition of aviation kerosene (Jet A)”, explosion dynamics laboratory report FM99-4, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 26 (2000).
- 11) HJ. Liaw, WH Lu, V. Gerbaud and CC. Chen: “Flash-point prediction for binary partially miscible mixture of flammable solvents”, Journal of Hazardous Materials, **153**, 1165-1175 (2008).
- 12) 化学工学会監修: “拡散と移動現象”, 21-30 (2000), 培風館.
- 13) 深井有: “拡散現象の物理”, 8 (1999), 朝倉書店.
- 14) M.F. Fingas: “Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: I. the relationship between evaporation rate and time”, J. Hazard. Mater., **56**, 227-236 (1997).
- 15) P. C. Blocker: “Spreading and evaporation of petroleum products on water”, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Harbour Conference, Antwerp, Belgium, 911-919 (1964).
- 16) W. Stiver and D. Mackay: “Evaporation rate of Spills of Hydrocarbons and

- Petroleum Mixtures ”, Environ. Sci. Technol. , **18**, 834-840 (1984).
- 17) 大河内正一 : “ 混合溶媒の蒸発速度-2 成分系- ”, 安全工学 , **27**, 195-200 (1988).
- 18) V. Baburauskas: “ Ignition Handbook ”, 849-853 (2003), Fire Science Publishers,  
A division of Fire Science and Technology Inc., Issaquah, WA.
- 19) 安全工学協会編 : “ 新安全工学便覧 ” , 127 (1999), コロナ社.
- 20) 難波桂芳監修 : “ 爆発防止実用便覧 ” , 523, 540 (2003), サイエンスフォーラム.

Table 5.1 Evaporation constants used in the prediction model.

Fuel	$\alpha_A$ [-]	$\beta_A$ [-]	$\alpha_B$ [-]	$\beta_B$ [-]	$k$ [m/s]
Regular gasoline B	1.49	14.1	$1.74 \times 10^3$	$3.03 \times 10^3$	$3.15 \times 10^{-4}$
Kerosene	46.4	21.8	$1.69 \times 10^4$	$7.06 \times 10^3$	$2.25 \times 10^{-4}$

Table 5.2 Slopes and intercepts of the approximate straight lines of A and B.

Weight mixture ratio	Slope of A	Intercept of A	Slope of B	Intercept of B
gasoline : kerosene	$\alpha_A$	$\beta_A$	$\alpha_B$	$\beta_B$
3:1	1.61	13.9	$2.26 \times 10^3$	$3.04 \times 10^3$
2:1	1.78	13.8	$2.57 \times 10^3$	$3.04 \times 10^3$
1:1	2.66	13.6	$3.63 \times 10^3$	$3.04 \times 10^3$
1:2	8.28	13.1	$6.81 \times 10^3$	$2.98 \times 10^3$
1:3	20.5	12.4	$1.15 \times 10^4$	$2.87 \times 10^3$

Table 5.3 Constants of  $a - \nu$  curves,  $m$  and  $n$ .

Temperature $T$ [°C]	Weight mixture ratio gasoline : kerosene											
	3:1		2:1		1:1		1:2		1:3			
	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]	$m$ [-]	$n$ [-]
30	$5.02 \times 10^{-4}$	6.04	$4.63 \times 10^{-4}$	6.95	$3.73 \times 10^{-4}$	9.59	$2.35 \times 10^{-4}$	13.4	$1.43 \times 10^{-4}$	15.1		
25	$4.32 \times 10^{-4}$	6.18	$3.99 \times 10^{-4}$	7.12	$3.23 \times 10^{-4}$	9.89	$2.08 \times 10^{-4}$	14.1	$1.28 \times 10^{-4}$	16.1		
20	$3.69 \times 10^{-4}$	6.32	$3.41 \times 10^{-4}$	7.29	$2.78 \times 10^{-4}$	10.2	$1.84 \times 10^{-4}$	14.8	$1.15 \times 10^{-4}$	17.3		
15	$3.14 \times 10^{-4}$	6.47	$2.91 \times 10^{-4}$	7.47	$2.38 \times 10^{-4}$	10.5	$1.62 \times 10^{-4}$	15.6	$1.03 \times 10^{-4}$	18.5		
10	$2.66 \times 10^{-4}$	6.62	$2.46 \times 10^{-4}$	7.64	$2.03 \times 10^{-4}$	10.8	$1.42 \times 10^{-4}$	16.4	$9.17 \times 10^{-5}$	19.7		

Table 5.4 Environmental temperature on diffusion experiments.

Depth of gasoline spill $d$ [mm]	Environmental temperature $T$ [°C]
1	19
2	19
3	19

Table 5.5 Environmental temperature on Ignition experiments to gasoline vapor from gasoline spill on a floor in frame vessel.

Ignition height $h_i$ [cm]	Environmental temperature, $T$ [°C]			
	$t = 5\text{min}$	$t = 10\text{min}$	$t = 20\text{min}$	$t = 30\text{min}$
40	23	23	23	23
30	23	23	23	23
20	23	24	24	23
10	23	24	24	24

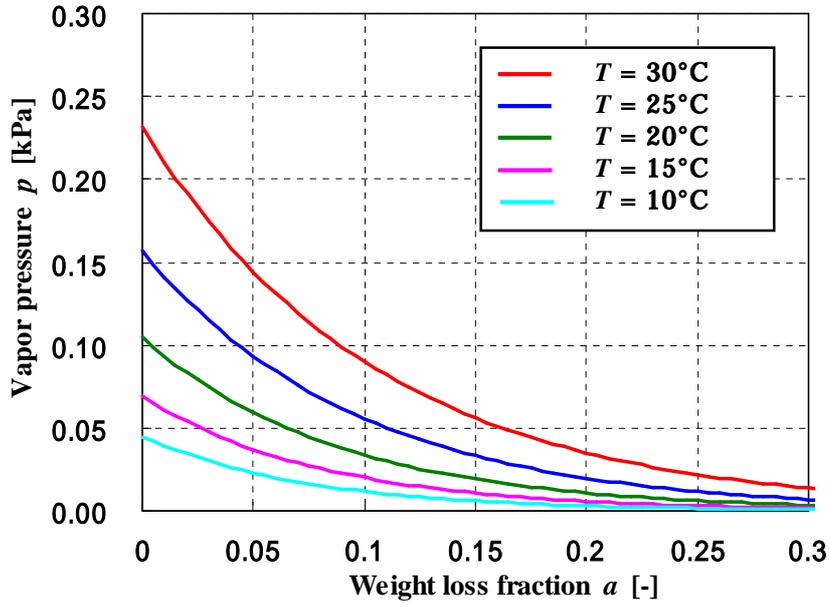


Fig. 5.1 Variation of vapor pressure of kerosene with progress of evaporation.

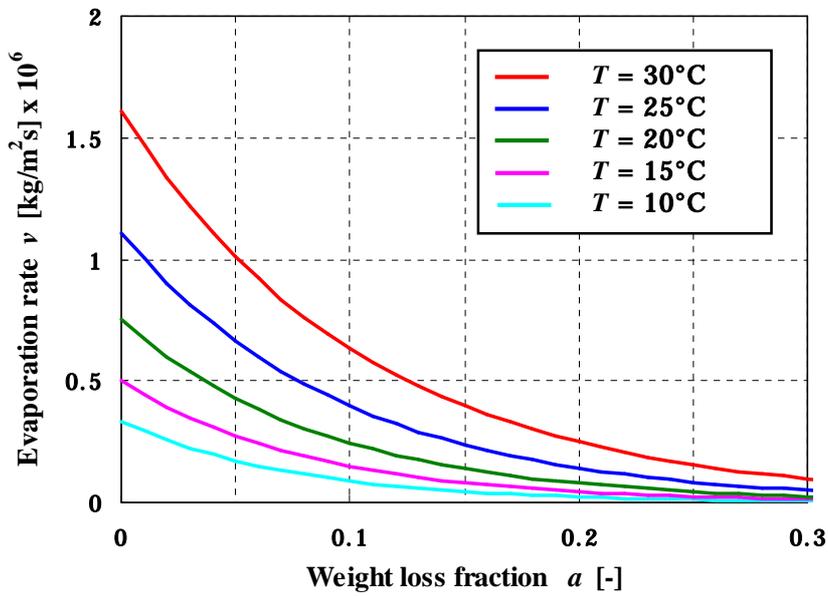


Fig. 5.2 Evaporation rate curves of kerosene with varying temperature.

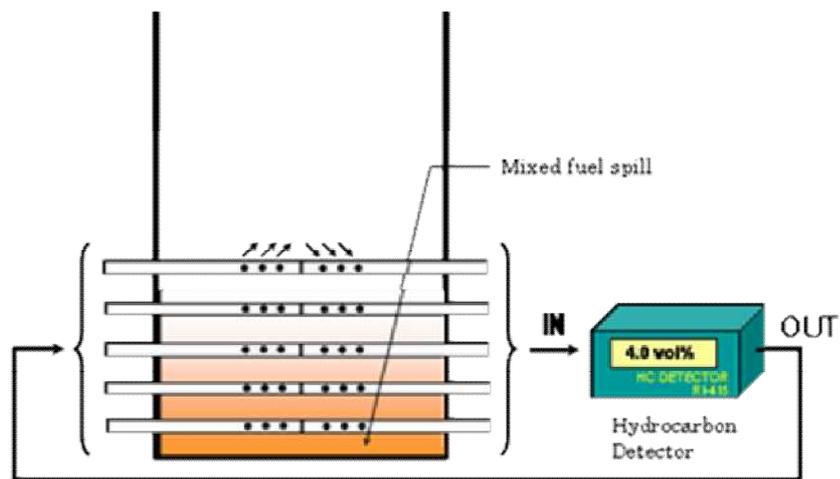


Fig. 5.3 Experimental apparatus of evaporation and diffusion from gasoline spill on a floor.

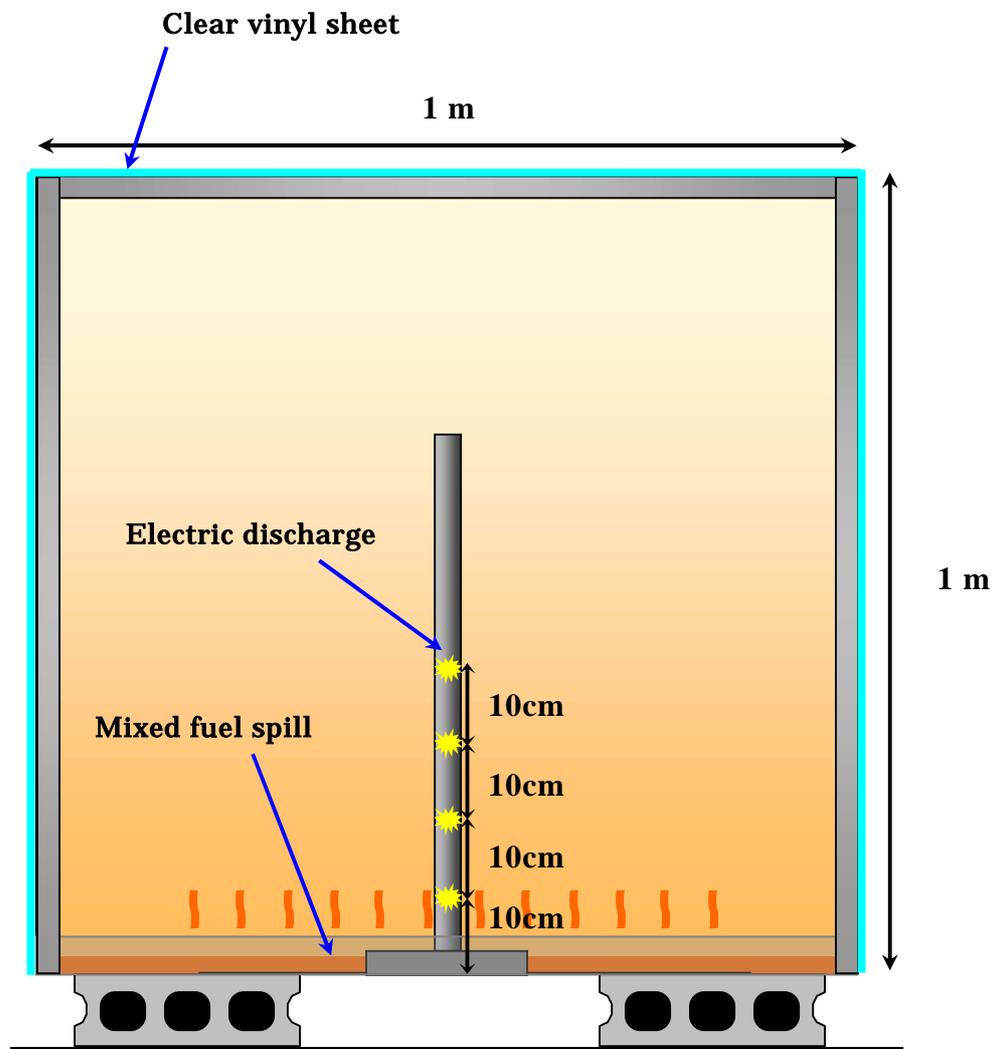


Fig. 5.4 Ignition experimental apparatus to fuel vapor from mixed fuel spill on a floor.

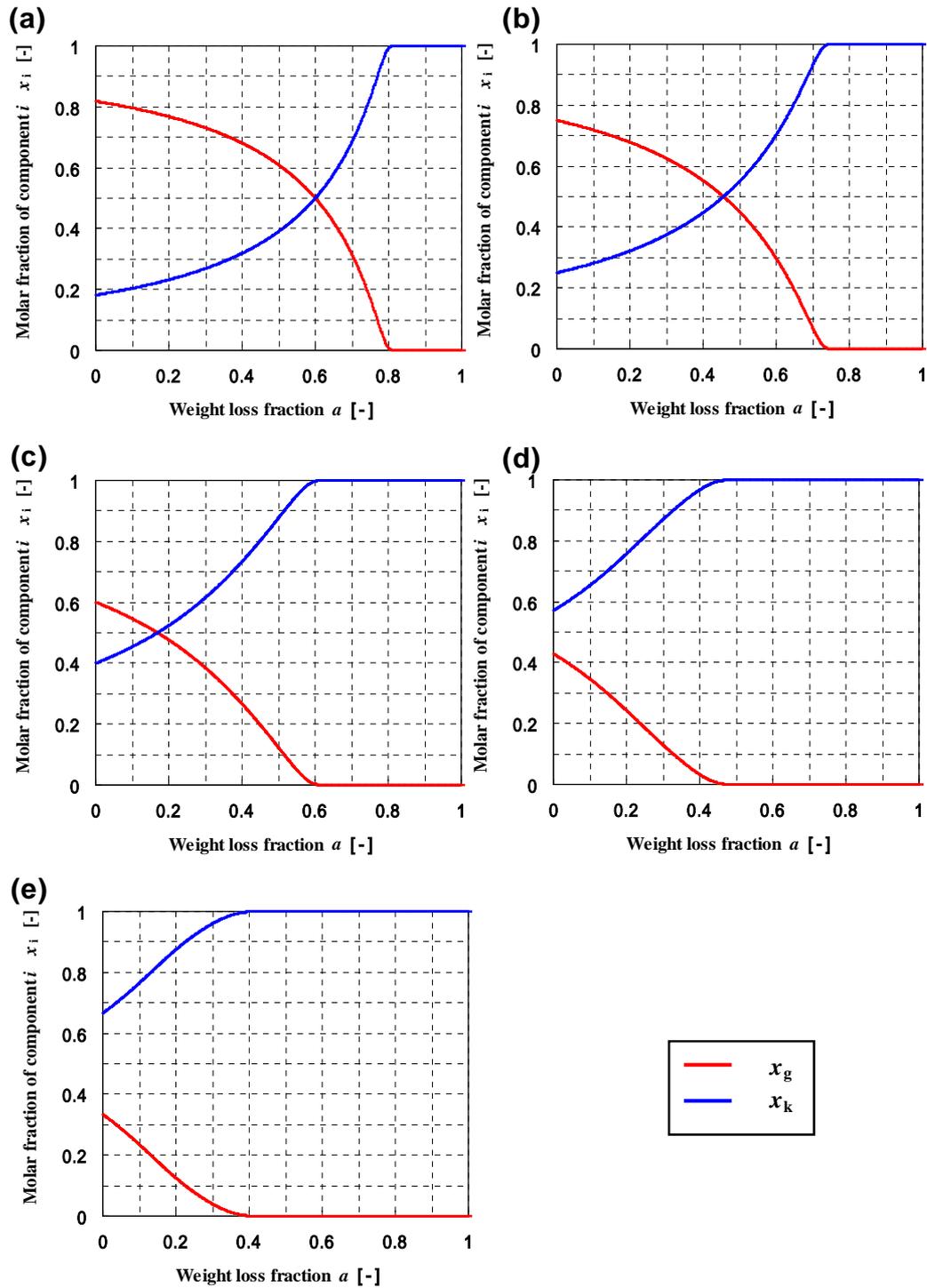


Fig. 5.5 Variation of molar fraction of each component in liquid phase with progress of evaporation at 20 °C. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene .

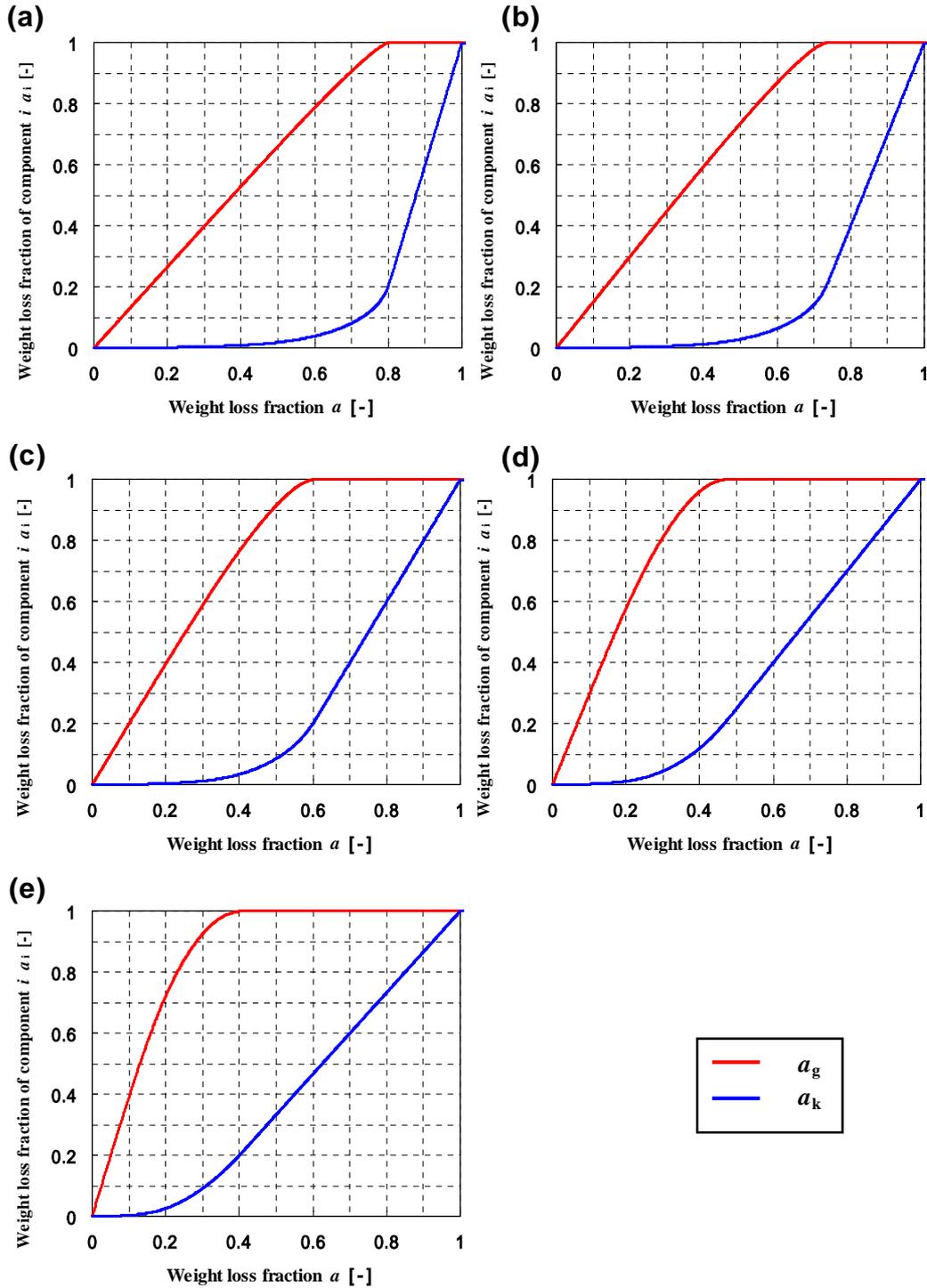


Fig. 5.6 Variation of weight loss fraction of each component in liquid phase with progress of evaporation at 20 °C. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

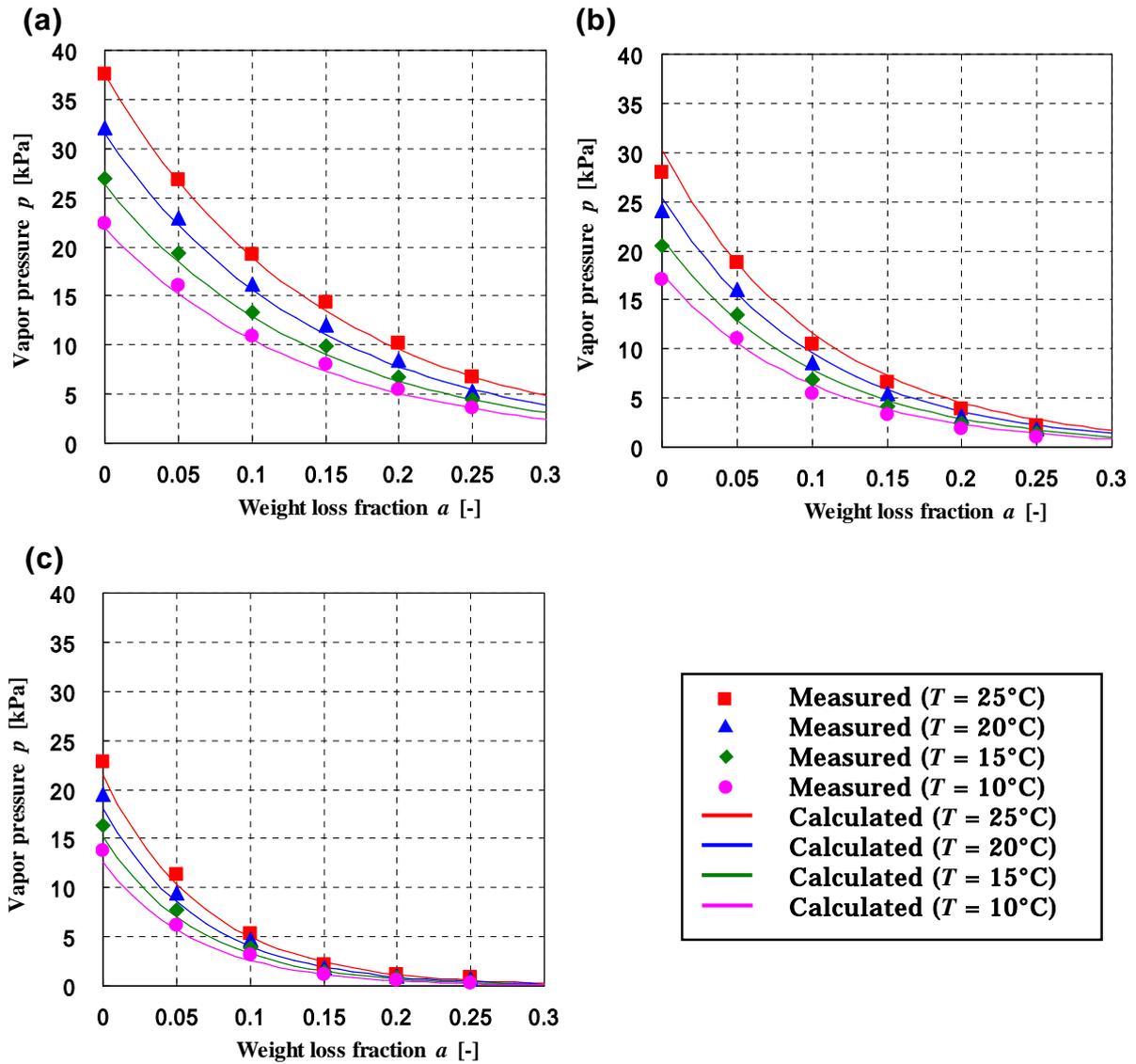


Fig. 5.7 Measured and calculated vapor pressure of mixed fuel. (a) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene.

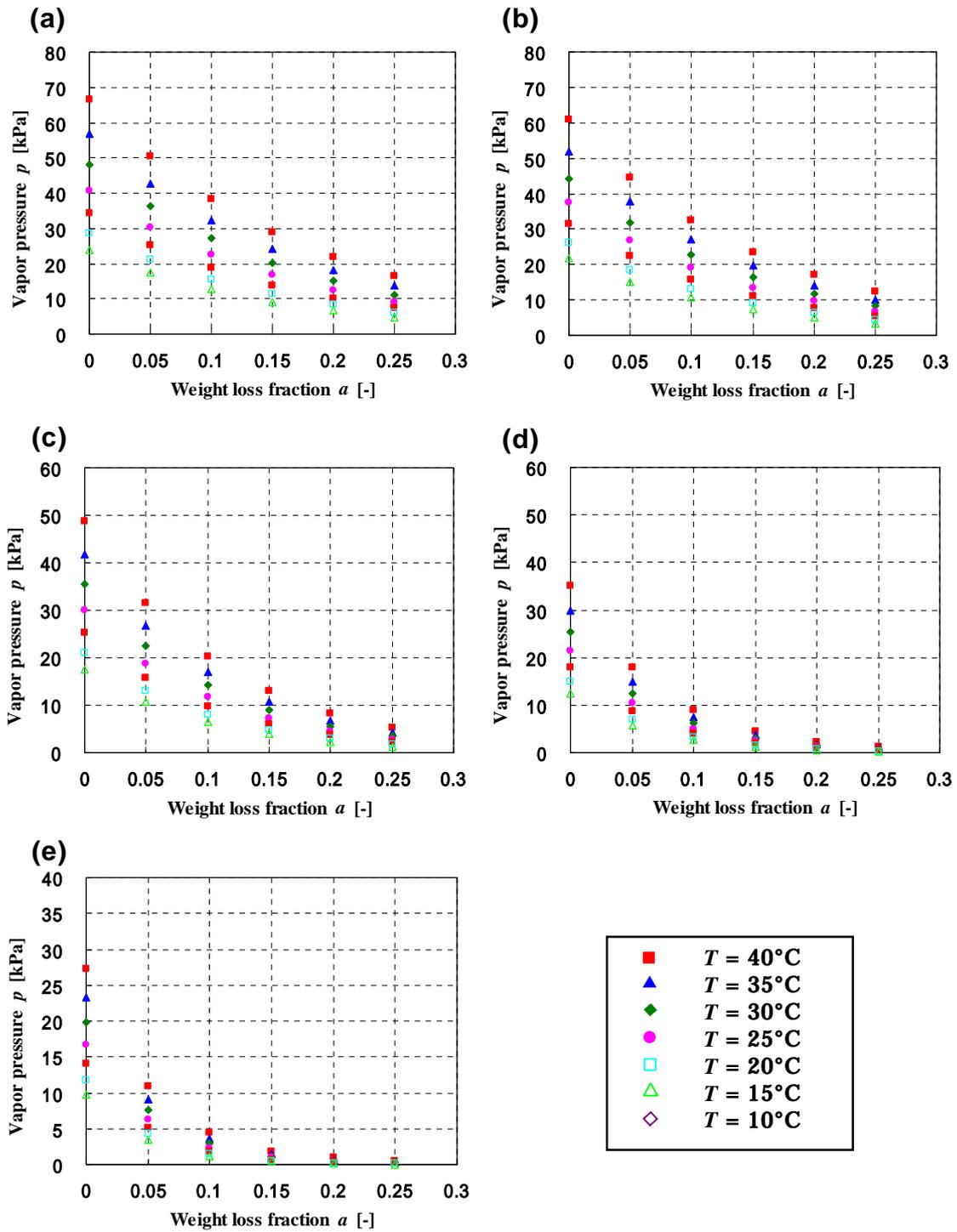


Fig. 5.8 Variation of vapor pressure of mixed fuel with progress of evaporation. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

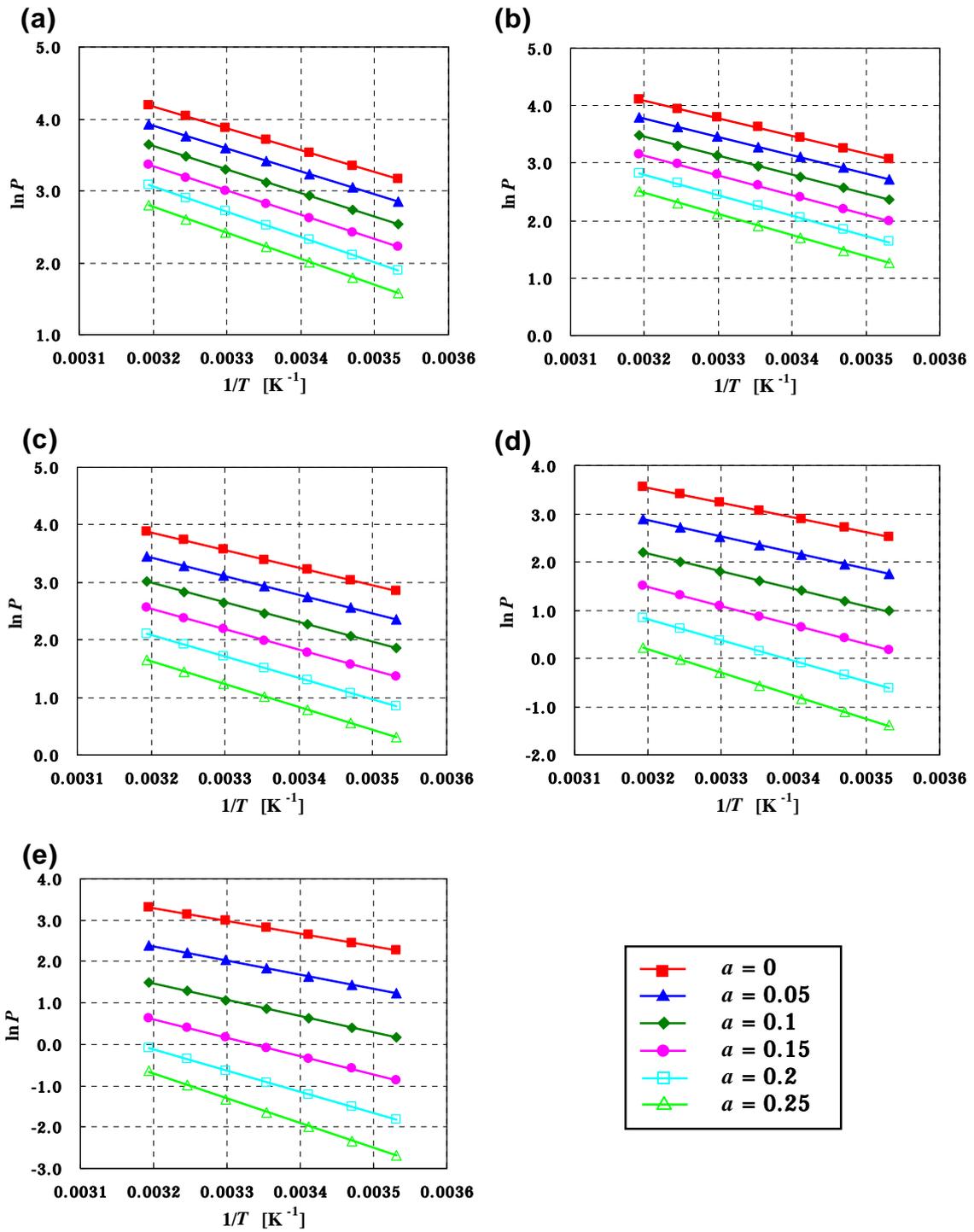


Fig. 5.9 Clausius-Clapeyron plots of mixed fuel. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

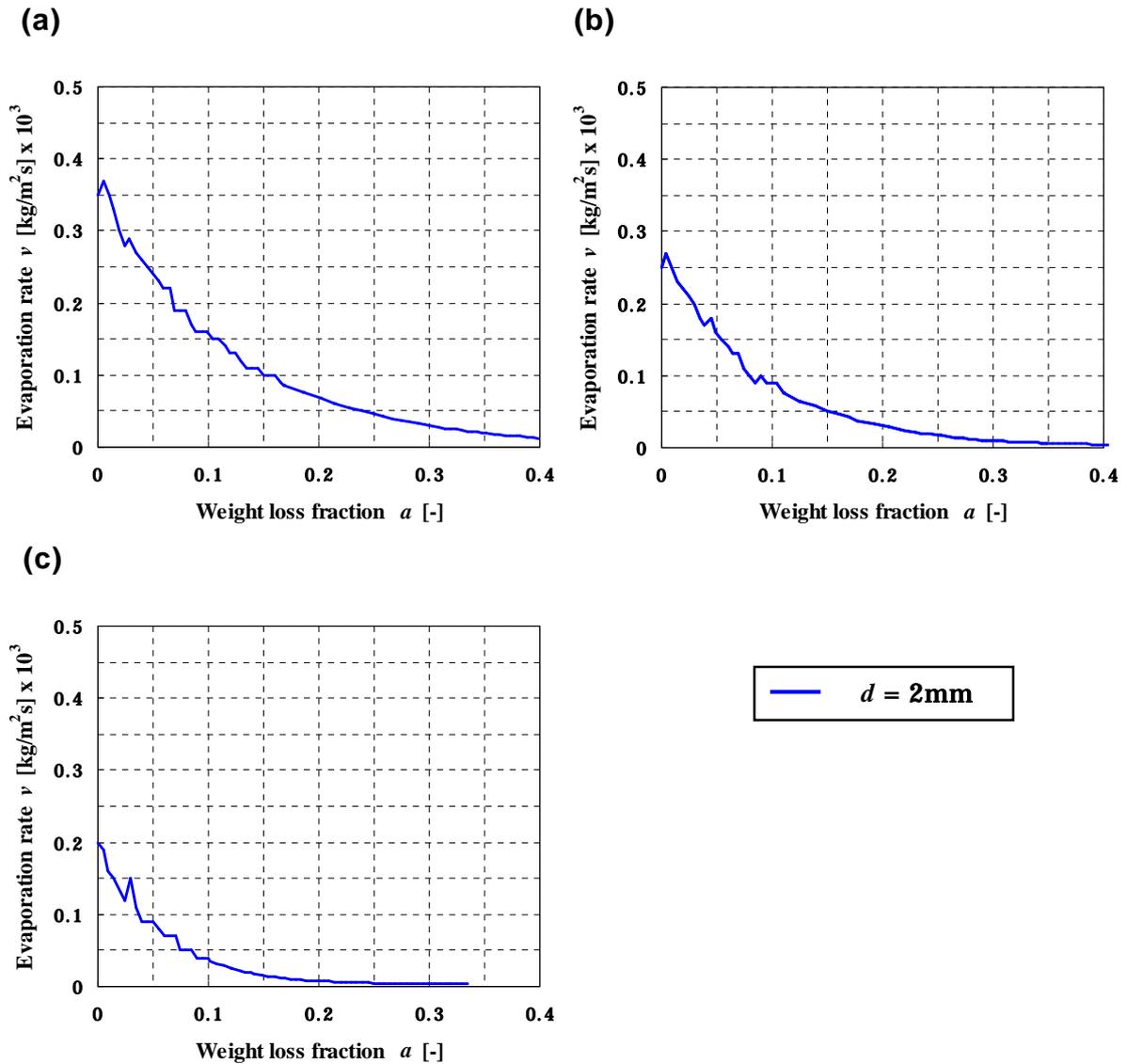


Fig. 5.10 Correlation of weight loss fraction with evaporation rate. (a) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene.

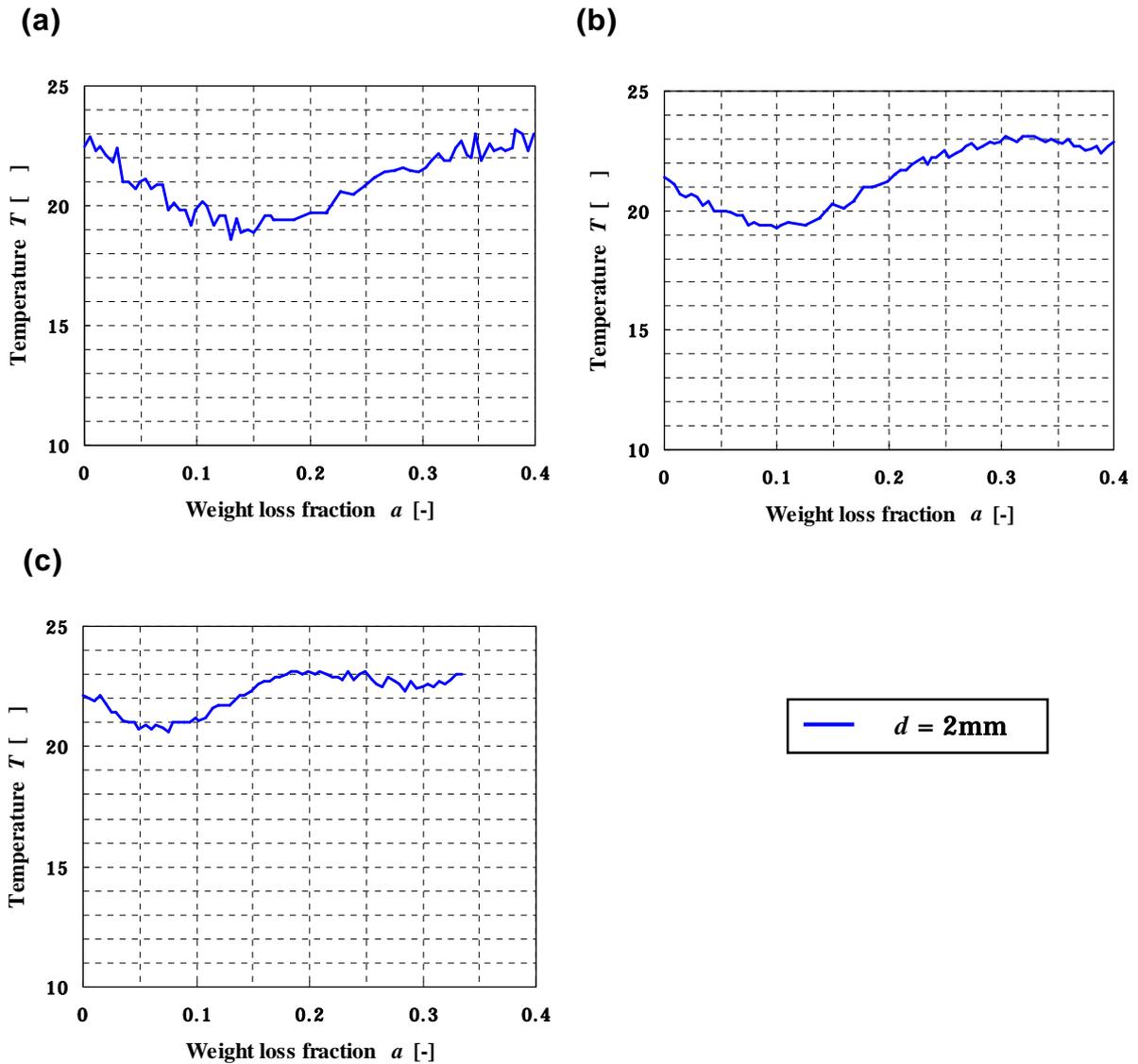


Fig. 5.11 Temperature histories of mixed fuel. (a) Regular gasoline A. (a) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene.

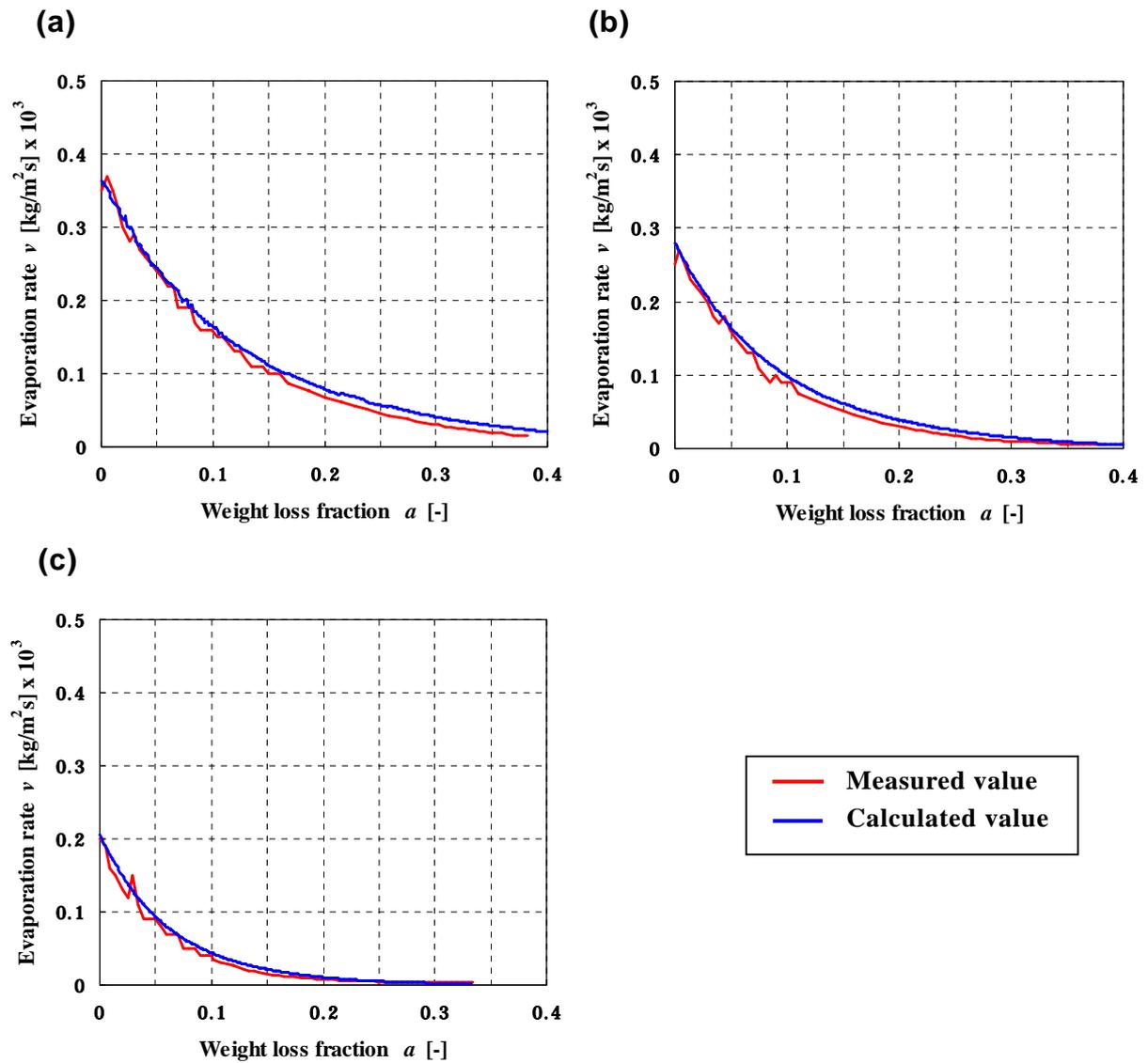


Fig. 5.12 Measured and calculated evaporation rate at the depth of 2mm. (a) Regular gasoline A. (a) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene.

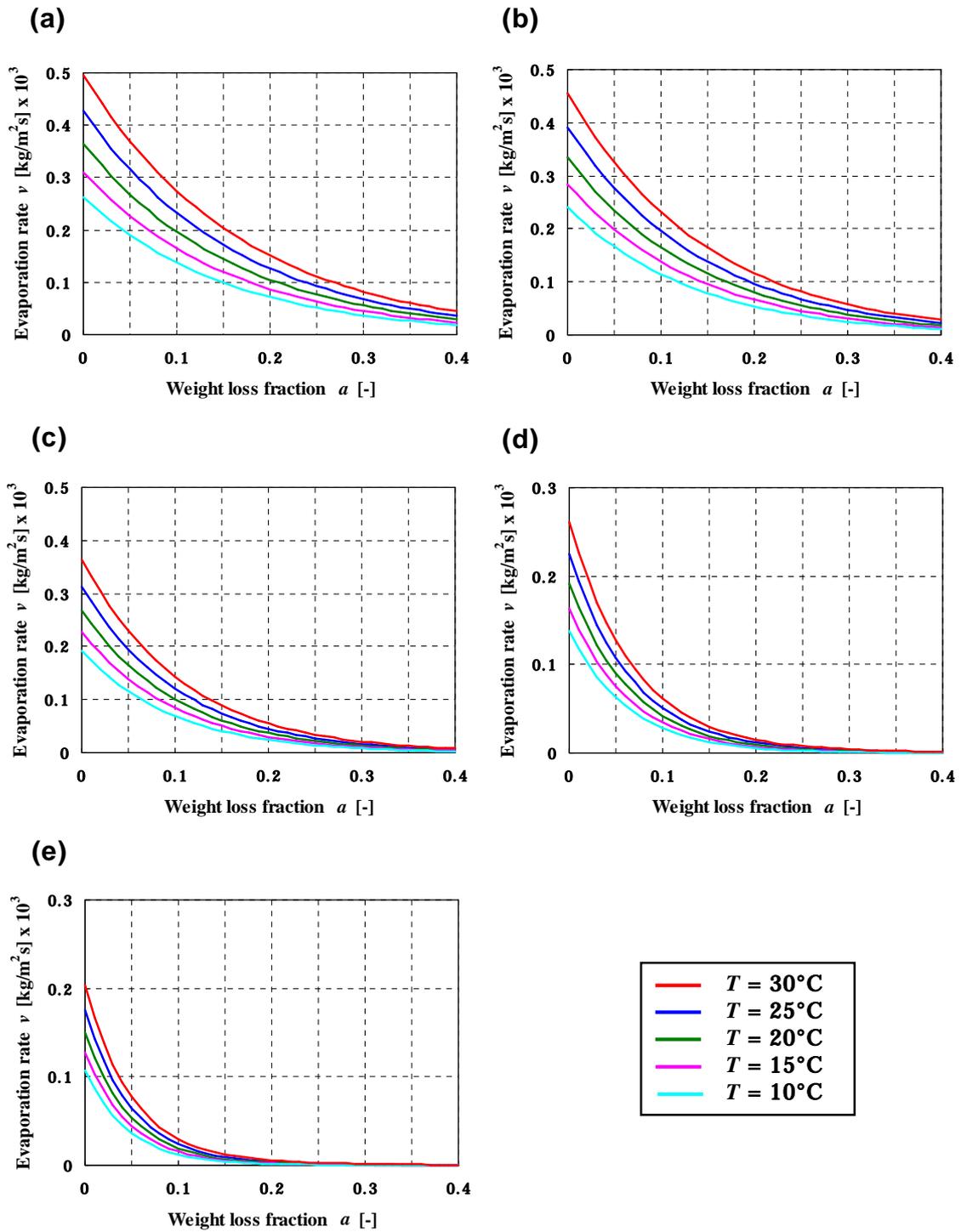


Fig. 5.13 Evaporation rate curves with varying temperature. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

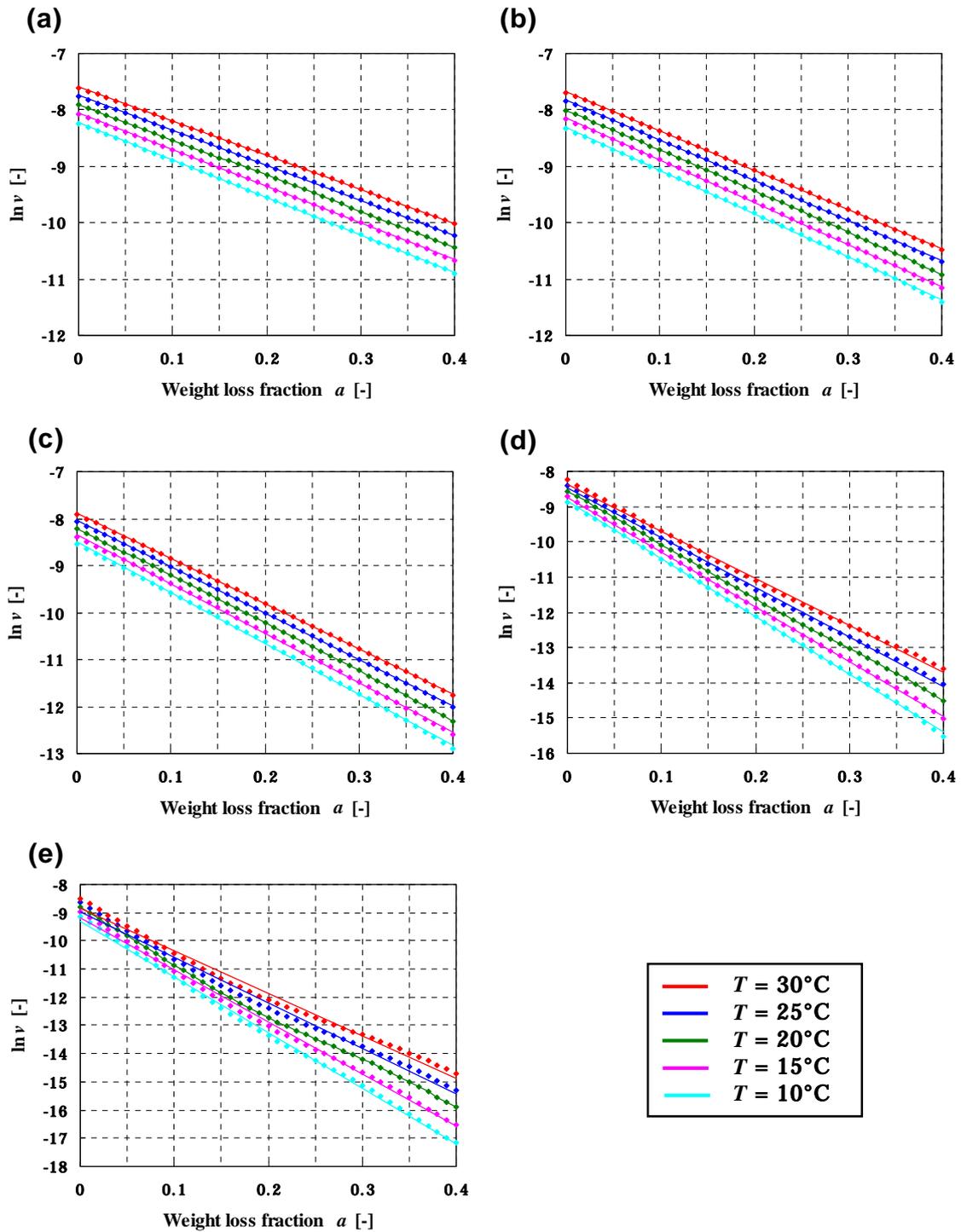


Fig. 5.14  $a$ -  $\ln v$  plots of mixed fuel. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

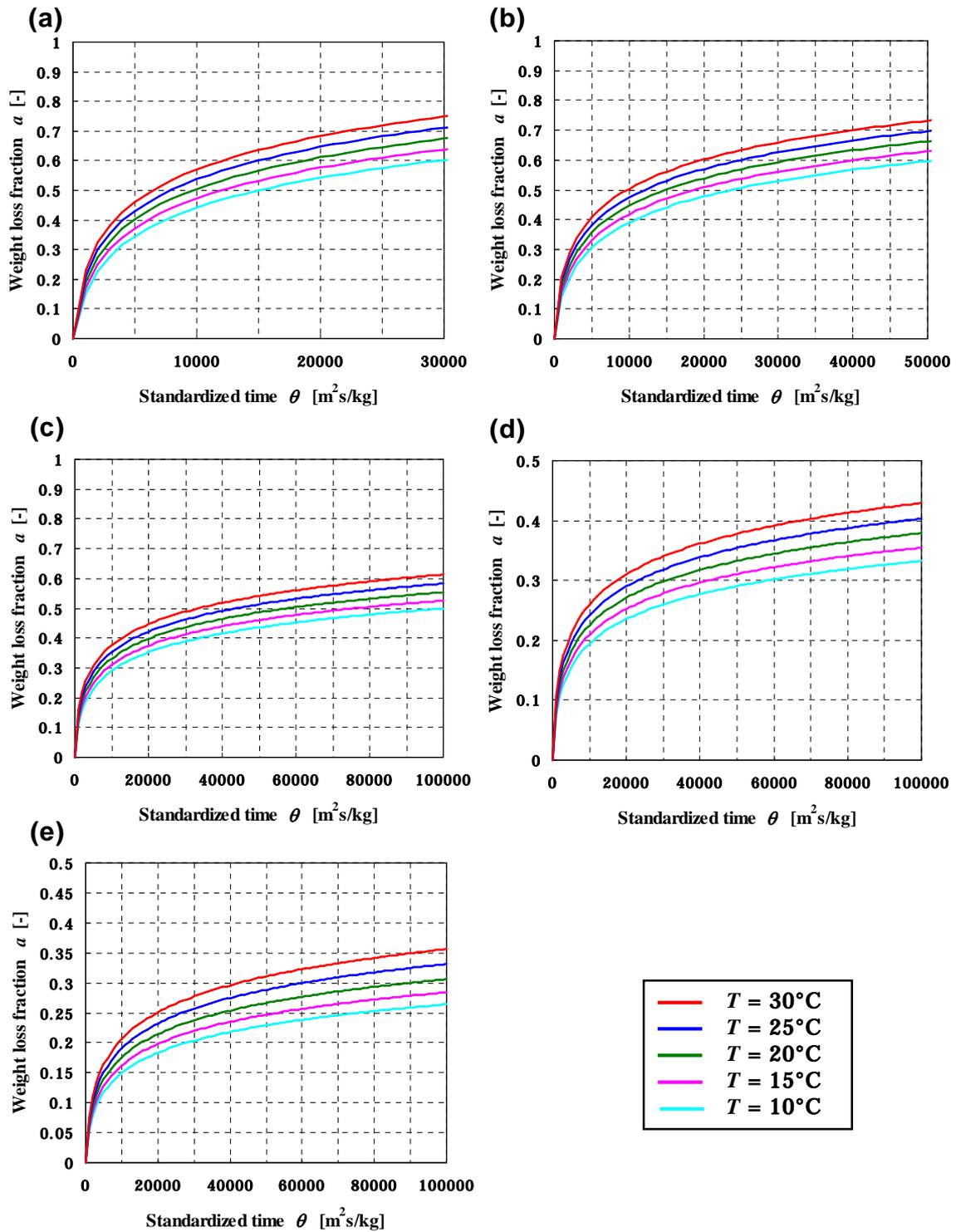


Fig. 5.15 Correlation of standardized time with weight loss fraction. (a) 3:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (d) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene. (e) 1:3 mixed fuel of gasoline and kerosene.

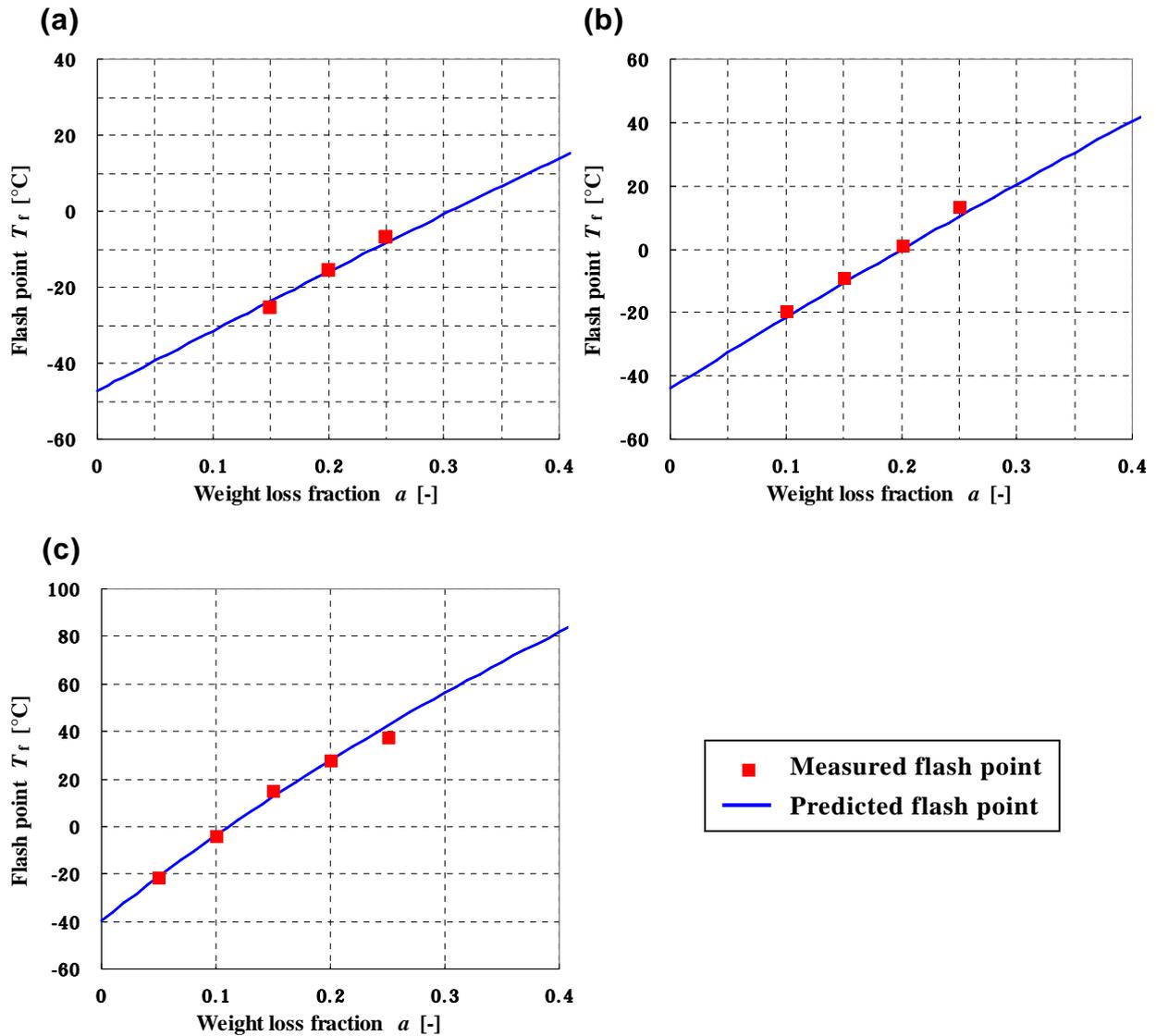


Fig. 5.16 Measured and predicted flash points of degraded gasoline. (a) Regular gasoline A. (a) 2:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (b) 1:1 mixed fuel of gasoline and kerosene. (c) 1:2 mixed fuel of gasoline and kerosene.

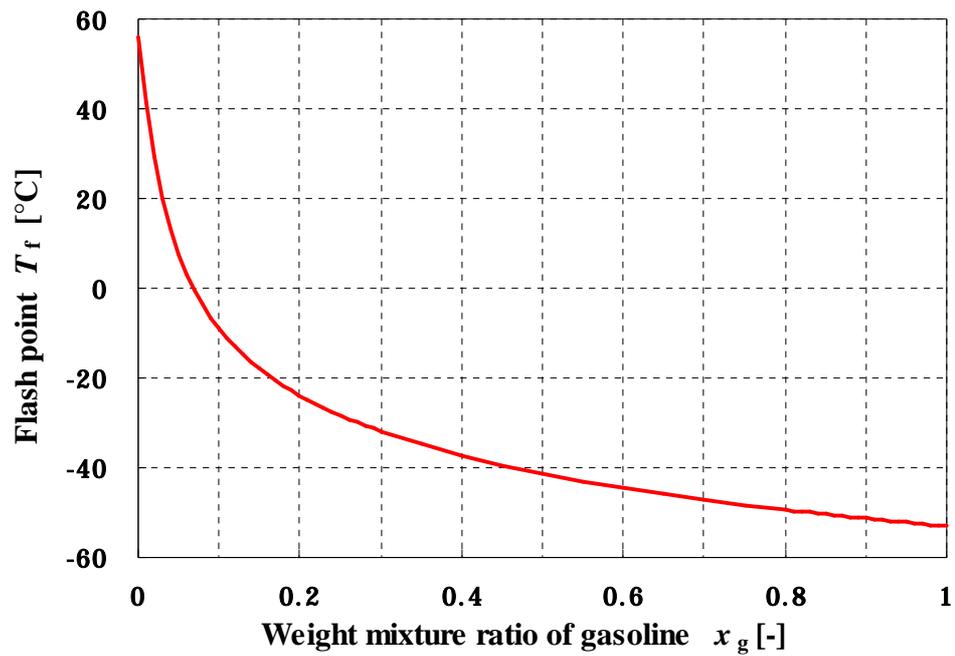


Fig. 5.17. Variation of flash point of mixed fuel with varying weight mixture ratio.

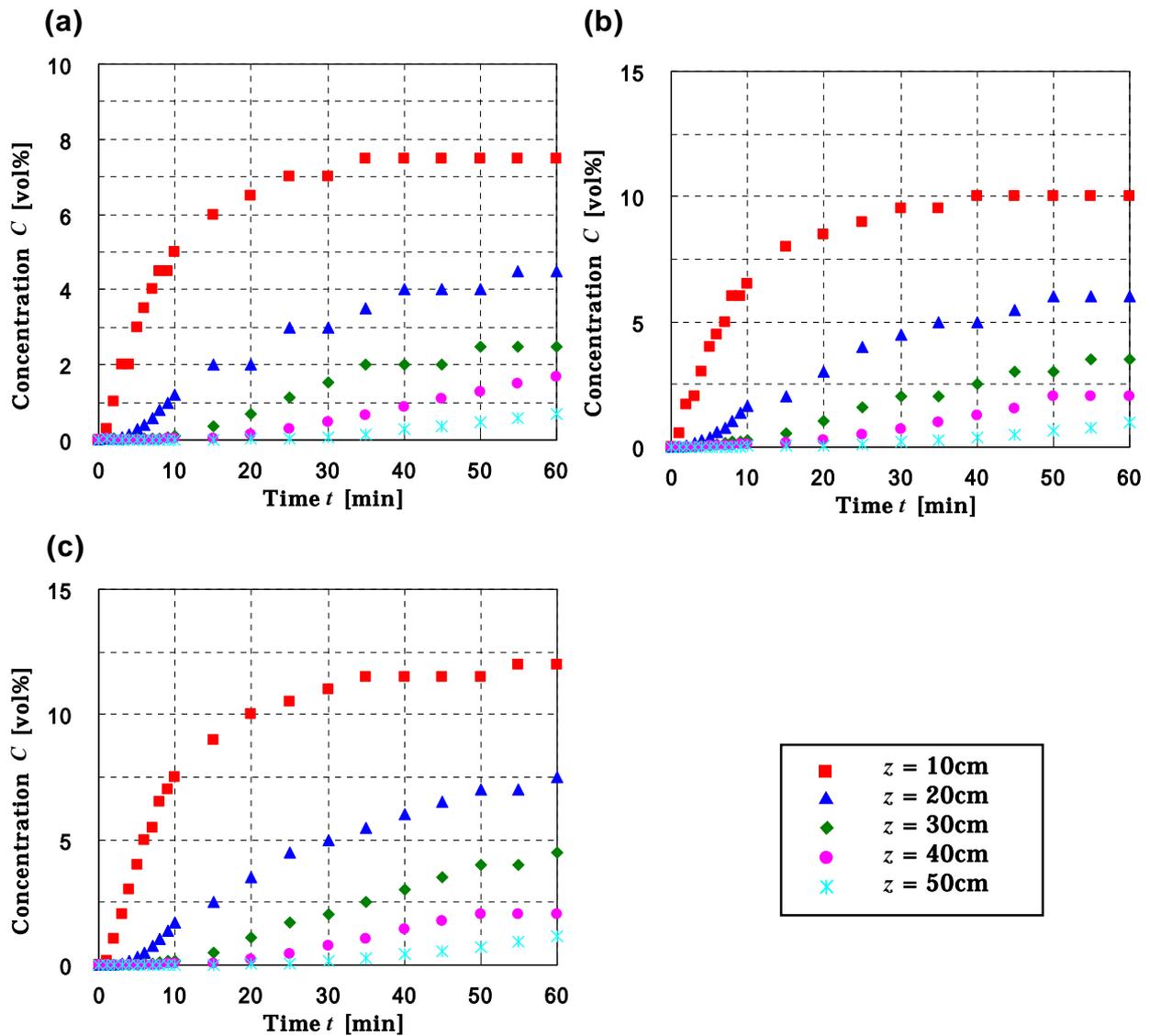


Fig. 5.18 Time change in concentration of vapor when mixed fuel was spilt on a floor. (a)  $d = 1\text{mm}$ . (b)  $d = 2\text{mm}$ . (c)  $d = 3\text{mm}$ .

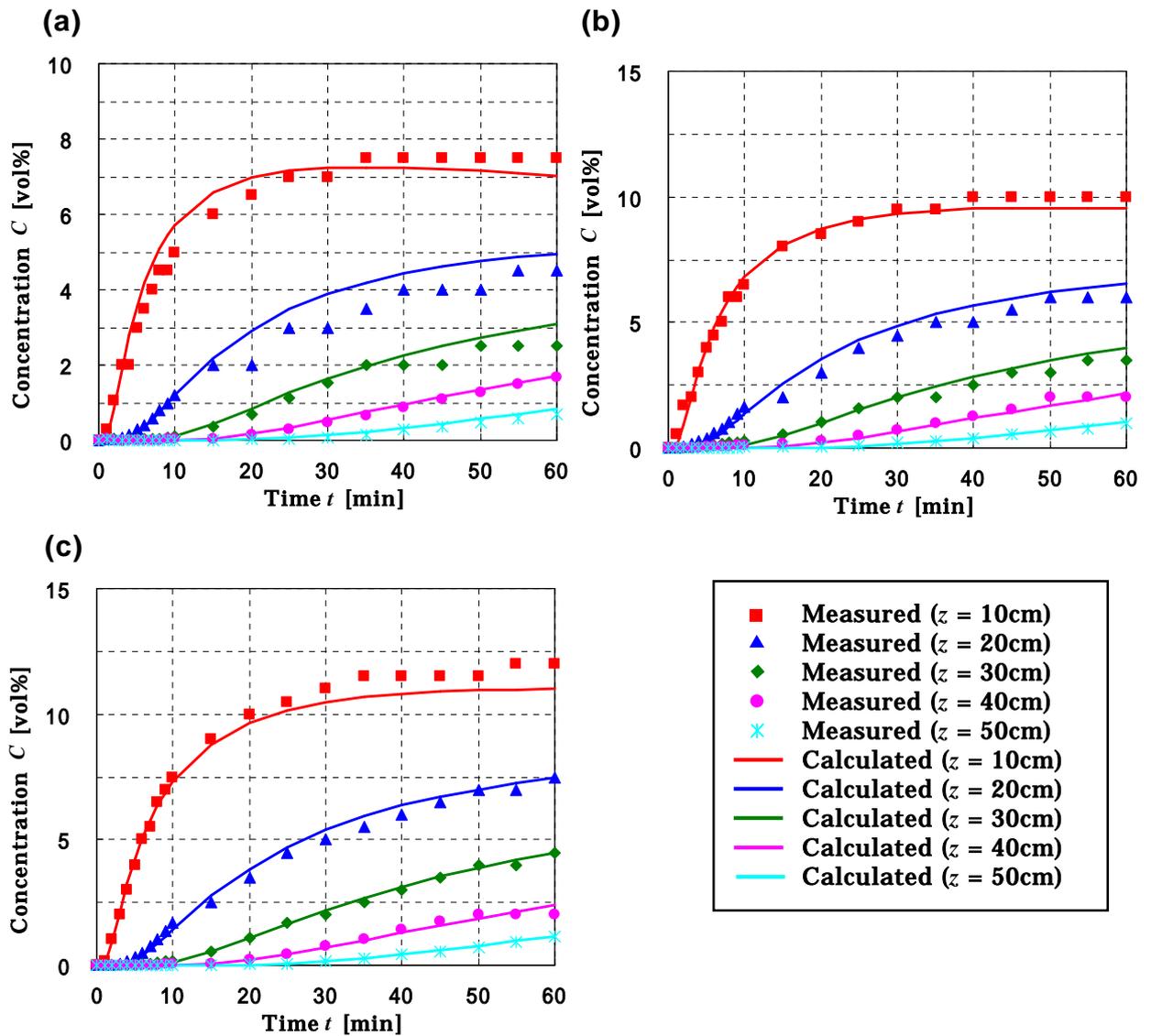


Fig. 5.19 Measured and predicted concentration of vapor when mixed fuel was spilt on a floor. (a)  $d = 1\text{mm}$ . (b)  $d = 2\text{mm}$ . (c)  $d = 3\text{mm}$ .

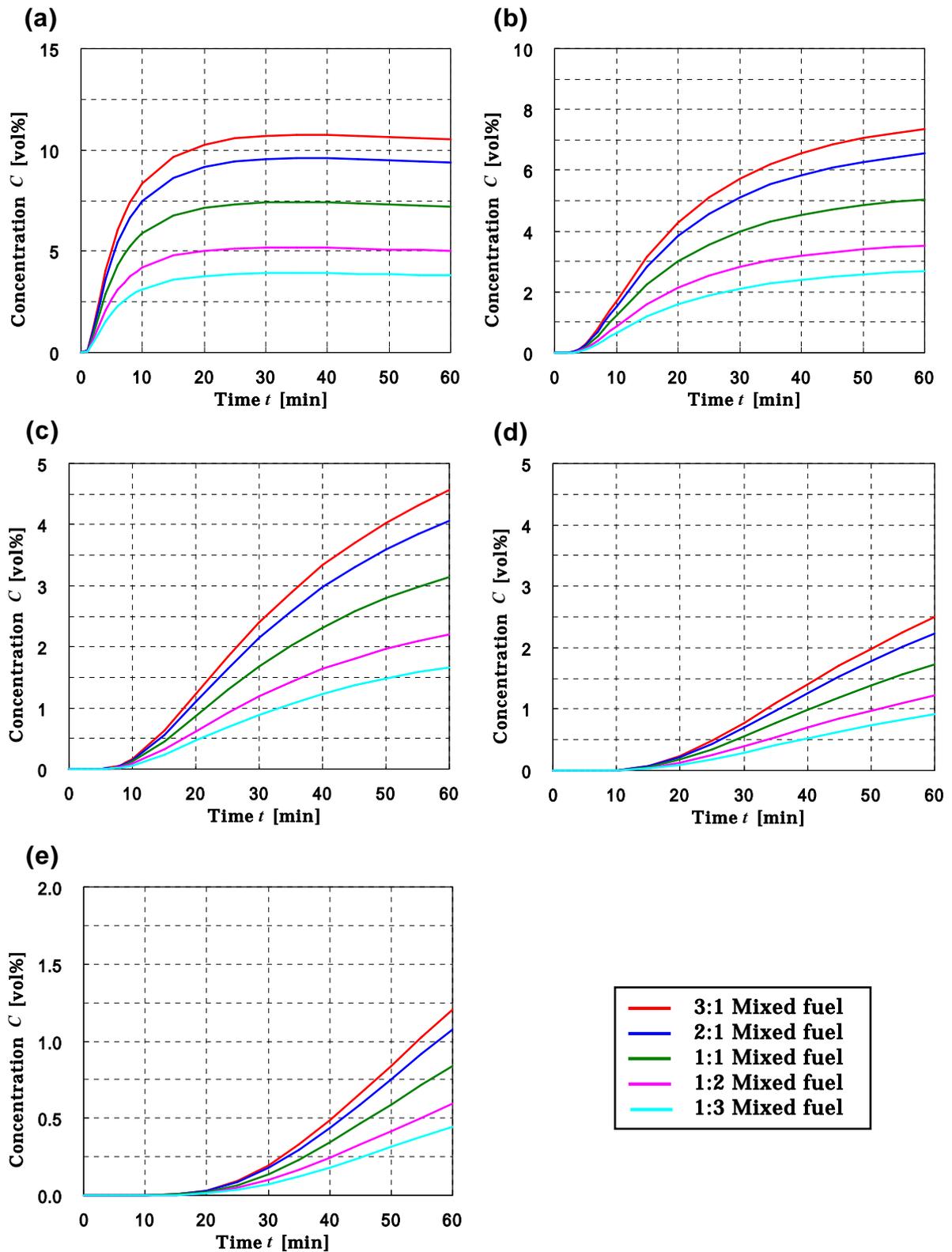


Fig. 5.20 Predicted concentration of vapor when mixed fuel was spilt on floor with depth of 1mm at 20°C. (a)  $z = 10$ cm. (b)  $z = 20$ cm. (c)  $z = 30$ cm, (d)  $z = 40$ cm. (e)  $z = 50$ cm.

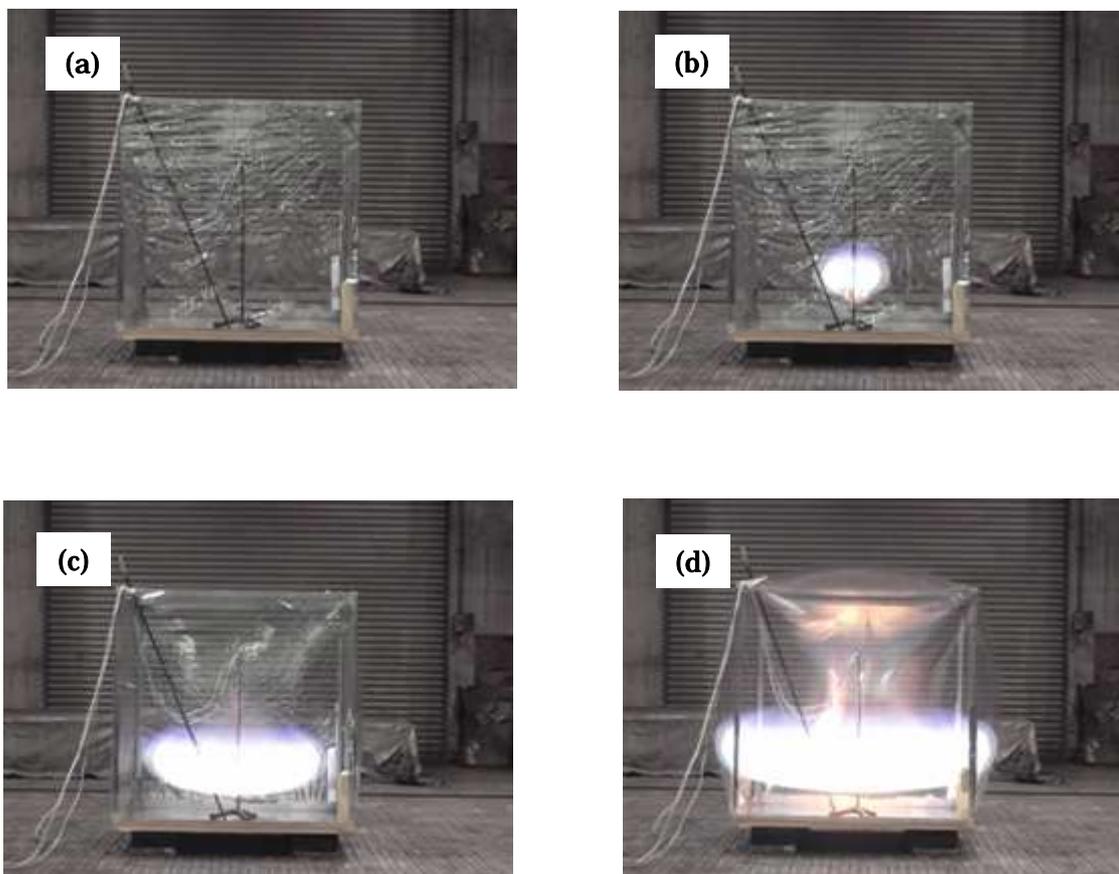


Fig. 5.21 Burning behavior of combustible mixture from mixed fuel spill on a floor in frame vessel. ( $h_i = 20$  cm,  $t_i = 30$  min). (a)  $t = 0$  s. (b)  $t = 100$  ms. (c)  $t = 200$  ms. (d)  $t = 300$  ms.

<b>Result</b>		<b>Ignition</b>
	<b>x</b>	<b>Non-ignition</b>
<b>Prediction</b>		<b>Ignition</b>
		<b>Non-ignition</b>
<b>(Predicted concentration [%])</b>		

<b>Ignition height <math>h_i</math> [cm]</b>	<b>Ignition time, <math>t_i</math> [min]</b>			
	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>40</b>	x (0%)	x (0.01%)	x (0.19%)	x (0.59%)
<b>30</b>	x (0%)	x (0.13%)	x (0.94%)	x (1.8%)
<b>20</b>	x (0.22%)	(1.4%)	(3.3%)	(4.3%)
<b>10</b>	(4.0%)	x (6.5%)	x (7.9%)	x (8.1%)

Fig. 5.22 Results of ignition experiments and ignition prediction.

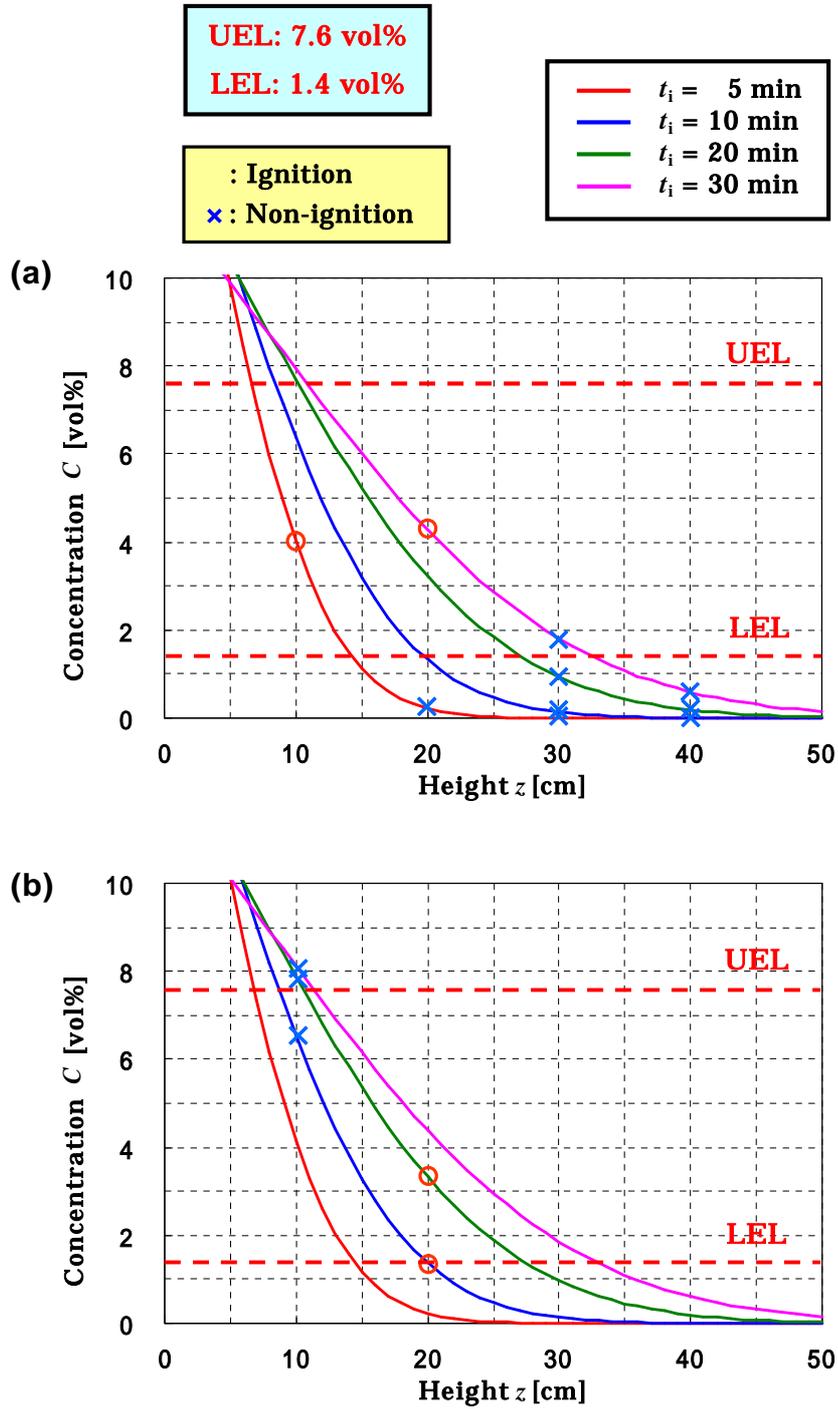


Fig. 5.23 Results of Ignition experiments and predicted concentration of vapor from mixed fuel spill on a floor. (a)  $T=23^\circ\text{C}$ . (b)  $T=24^\circ\text{C}$ .

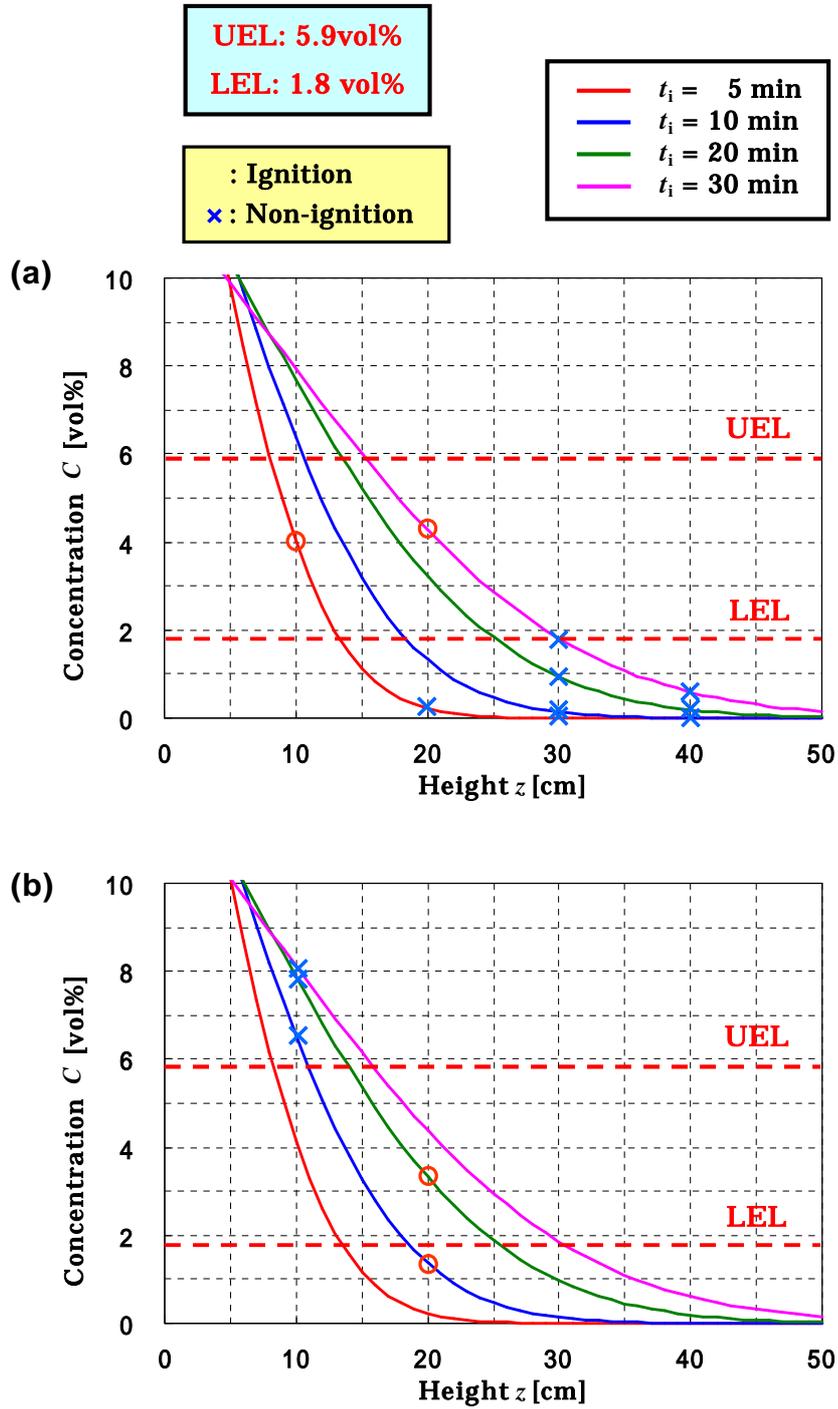


Fig. 5.24. Results of Ignition experiments and predicted concentration of vapor from mixed fuel spill on a floor. (a)  $T=23^\circ\text{C}$ . (b)  $T=24^\circ\text{C}$ .

## 第 6 章

## 結論

## 第6章 結論

本論文は、自動車ガソリンを中心とした多成分系液体燃料の蒸発拡散現象を体系的に把握し、液体燃料散布時の火災危険性を定量的に解明することを目的とするものである。蒸発の進行による多成分系液体燃料の蒸気圧や蒸発速度といった蒸発特性変化を定量的に明らかにし、多成分系液体燃料が種々の条件で散布された場合における蒸気発生量および周囲の可燃性蒸気濃度分布を予測することにより、火災危険性を定量的に評価することが可能となる。以下に、本論文で得られた知見を要約して述べる。

第1章は緒論である。

緒論では、研究の背景と、液体の蒸発速度および蒸発した燃料蒸気の火災危険性に関する既往の研究について整理するとともに、本論文の目的と構成について記した。

第2章では、多成分系混合液体が蒸発した場合の蒸発特性変化を定量的に考察することを目的として、5種類の炭化水素溶媒を用いて成分組成が既知である混合液体試料を調製し、蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。また、自然に蒸発させることにより混合液体試料の成分組成を変化させた蒸発変性試料を作成し、蒸気圧および引火点を測定した。蒸発により失われる蒸気の成分組成が活量係数を考慮したRaoultの法則に従うと仮定した多成分系混合液体の蒸発モデルにより、混合液体の成分組成変化および各種蒸発特性変化を計算し、実測蒸発特性と比較することにより、提唱した蒸発モデルの評価を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 蒸発モデルにより得られた成分組成変化を用いて計算した蒸気圧変化は、実測蒸気圧変化と良く一致することを確認し、本論文で提唱した蒸発モデルにより、蒸発の進行による多成分系混合液体の成分変化を予測可能であることを示した。
- (2) 混合液体の床面散布を想定した条件では、蒸発速度は蒸気圧に比例し、蒸発率と蒸発速度の関係は、蒸発面積や液量、液厚といった蒸発条件に依存しないことを確認した。また、単成分系の蒸発速度データから得られる物質移動係数と蒸発モデルにより得られる成分組成変化を用いて、蒸発の進行による多成分系混合液体の蒸発速度変化を予測可能であることを示した。
- (3) 蒸発率と蒸発速度の関係を関数近似することにより、任意の蒸発条件における蒸発量を予測可能であることを示した。等モル比で混合した5成分系混合液体では、蒸発の進行による蒸発速度変化は蒸発率の指数関数 ( $v = m \exp(-na)$ ) で表わされることを確認し、この系における蒸発量は時間の対数関数で表されるこ

とを示した。

- (4) 蒸発モデルにより得られる液相中の成分組成から、混合液体の引火点を予測する手法を提案し、蒸発の進行による多成分混合液体の引火点の変化を予測可能であることを示した。

第3章では、散布ガソリンの火災危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸発特性を明らかにすることを目的とし、3種類の市販自動車ガソリンを用い、自然に蒸発させることによりガソリンの成分組成を変化させた蒸発変性試料を作成して、蒸気圧および引火点を測定した。また、蒸発の進行による蒸発速度の変化を測定した。第2章で明らかにした多成分系混合液体の蒸発特性の予測手法をガソリンに適用した。ガソリンは100種類以上の成分で構成される多成分系燃料であるため、成分組成から蒸気圧を予測することが困難であることから、変性ガソリン試料の温度-蒸気圧特性を Clausius – Clapeyron の式に当てはめ、Clausius – Clapeyron 定数  $A$ ,  $B$  を求めることにより、ガソリンの蒸発の進行による蒸気圧変化を明らかにした。得られたガソリンの温度-蒸気圧特性と蒸発実験により求めた物質移動係数から、蒸発率とガソリン蒸発速度の関係を明らかにし、任意の蒸発条件における時間とガソリン蒸発量の関係について検討した。さらに、変性ガソリンの引火点と沸点の予測式についても検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 変性ガソリン試料の蒸気圧と温度の関係を Clausius – Clapeyron の式に当てはめて得られた Clausius–Clapeyron 定数  $A$ ,  $B$  は、蒸発率  $a$  と線形関係にあることを確認し、蒸気圧  $p$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。この関係式を用いて、温度  $T$  と蒸発率  $a$  が既知であれば、蒸気圧  $p$  を予測可能であることを示した。
- (2) ガソリンの床面散布を想定した条件では、蒸発率と蒸発速度の関係は、蒸発面積や液量、液厚といった蒸発条件に依存しないことを確認した。また、蒸発率と蒸気圧の関係式から、液温データを用いて蒸気圧を計算し、蒸発速度  $v$  は蒸気圧  $p$  と線形関係にあることを確認した。直線プロットの傾きから物質移動係数  $k$  を求め、蒸発率  $a$  と蒸気圧  $p$  の関係式から、蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。
- (3) 蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式から、ガソリン蒸発量  $aw_0$  は時間の対数関数で表わされることを示した。時間  $t$  と蒸発面積  $S$  の積を初期ガソリン重量  $w_0$  で除した値を単位面積時間  $\theta$  [ $\text{m}^2\text{s}/\text{kg}$ ] と定義し、蒸発率  $a$  との関係

を図示することにより，蒸発条件に依存しない蒸発特性曲線を作成することができた．この図は，任意の蒸発条件における蒸発量の予測に有用である．

- (4) 蒸発率  $a$  と温度  $T$  と蒸気圧  $p$  の関係式から，変性ガソリン試料の引火点および沸点を予測する手法を提案し，蒸発の進行によるガソリンの引火点および沸点の変化が予測可能であることを示した．

第4章では，床面等にガソリンが散布され，ガソリン液面が形成された場合における火災危険性評価を行う際に必要となるガソリン蒸気の拡散挙動を明らかにするため，市販自動車用レギュラーガソリンを試料に用いて，種々の散布条件におけるガソリン液面から蒸発・拡散するガソリン蒸気により気相に形成されるガソリン蒸気 - 空気混合気の濃度分布を測定した．また，ガソリン蒸気を単一成分と仮定して，ガソリン蒸気の拡散挙動をモデル化し，第3章で得られたガソリンの蒸気圧および蒸発速度データをガソリン液面における境界条件としてガソリン蒸気の濃度分布を予測した．さらに，種々の散布条件において形成されたガソリン蒸気 - 空気混合気への着火実験を行い，予測ガソリン蒸気濃度と比較することにより，液面周囲に形成されるガソリン蒸気濃度の予測手法について検証した．得られた知見は以下のとおりである．

- (1) ガソリンを床面に散布した場合には，ガソリン蒸気濃度分布には液厚の違いによる影響が見られたが，散布から30分間で可燃範囲に入る高さは，液厚によらず40cm程度であることが分かった．
- (2) ガソリンを床面より上方で散布した場合には，ガソリン蒸気と空気の密度差によって，急速に下方に拡散混合し，散布面より下側の領域のガソリン蒸気濃度は均一になることが判明した．
- (3) ガソリンの蒸気圧および蒸発速度データをガソリン液面における境界条件として，ガソリン蒸発拡散モデルにより計算したガソリン蒸気濃度分布は，底面散布条件および上方散布条件で行った蒸発拡散実験の実測結果とほぼ一致することを確認した．
- (4) 枠型容器を用いて種々の散布条件で蒸発・拡散させたガソリン蒸気への着火実験における着火の有無は，蒸気濃度が燃焼下限界濃度（1.4vol%）付近となる条件において，ガソリン蒸発拡散モデルによる着火予測と一部異なったが，ガソリン蒸気の燃焼下限界濃度をC4飽和炭化水素の燃焼下限界濃度（1.8vol%）と同程度と考慮すると，ガソリン蒸発拡散モデルによる着火予測と一致すること

が分かった。

- (5) 上記より，提唱したガソリン蒸気拡散モデルを用い，ガソリン蒸気を単成分と仮定してガソリン蒸気濃度分布を計算することにより，ガソリンの蒸発拡散による可燃性混合気の形成範囲を予測できることが確認できた．ただし，屋内狭小区画での大量のガソリン散布や有風条件下でのガソリン散布においては，ガソリン液面付近の境界条件に改良を加える必要がある．
- (6) ガソリンは多成分系液体燃料であり，その物性は製品ごとに異なる．しかしながら，蒸発特性に大きな影響を及ぼす蒸気圧は製品規格により一定の範囲内に定められている．したがって，本論文で示した定数の値により，種々の散布条件におけるガソリン蒸発拡散挙動を概ね予測可能であると考えられ，ガソリンが散布されたケースにおける火災危険性を定量的に評価する上で有用な情報を提供できるものと期待される．

第5章では，ガソリンと灯油が混合されて散布されるケースもあることから，ガソリンと灯油混合時の危険性の変化を明らかにすることを目的として，市販の自動車用レギュラーガソリンと白灯油を混合した燃料を試料として，混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化と，床面に混合燃料が散布されたケースにおける液面周囲に形成される混合燃料蒸気濃度分布の時間変化を測定した．混合燃料をガソリンと灯油の2成分系混合液体と考え，第2章の知見を基に，蒸発して失われる混合燃料蒸気中のガソリンと灯油のモル比がそれぞれの蒸気分圧の比に等しいと仮定した混合燃料の蒸発モデルを用いて，蒸発の進行による液相中のガソリンと灯油の混合比および蒸発特性の変化を予測し，実測した蒸発特性変化との比較を行い，混合燃料の蒸発の進行による蒸発特性変化について，定量的に考察した．また，第4章で示した次元拡散モデルを用いて，床面に混合燃料を散布した場合における混合燃料蒸気の拡散挙動をモデル化することにより，任意の混合割合のガソリン - 灯油混合燃料の蒸発時における可燃性蒸気濃度分布を予測する手法を提唱した．さらに，混合燃料蒸気濃度分布の実測結果や混合蒸気への着火実験結果と比較を行うことにより，提唱した混合燃料蒸気濃度分布の予測手法について検証した．得られた知見は以下のとおりである．

- (1) ガソリンと灯油でそれぞれ個別に測定した蒸気圧特性データを用いた蒸発モデルにより得られた成分組成変化により計算した混合燃料の蒸気圧変化は，実測蒸気圧変化と良く一致することを確認し，本論文で提唱した蒸発モデルにより，蒸発の進行による混合燃料の成分変化を予測可能であることを示した．

- (2) 蒸発モデルにより得られた成分組成変化から計算した混合燃料の蒸気圧と温度の関係を Clausius - Clapeyron の式に当てはめて得られた Clausius - Clapeyron 定数  $A, B$  は、蒸発率  $a$  と線形関係にあることを確認し、蒸気圧  $p$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。この関係式を用いて、温度  $T$  と蒸発率  $a$  が既知であれば、蒸気圧  $p$  が予測可能であることを示した。
- (3) 蒸発モデルにより得られる成分組成変化を用いて、蒸発の進行による混合燃料の蒸発速度変化を予測可能であることを示した。また、混合燃料の蒸発速度変化は蒸発率の指数関数で表されることを明らかとし、各混合割合における蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式を得た。
- (4) 蒸発速度  $v$  を蒸発率  $a$  の指数関数で表わした関係式から、混合燃料蒸発量  $aw_0$  は時間の対数関数で表わされることを示し、任意の蒸発条件における混合燃料の蒸発量が予測できることを示した。
- (5) ガソリン重量分率  $x_g$ 、蒸発率  $a$ 、温度  $T$  および蒸気圧  $p$  の関係式から、変性混合燃料の引火点を予測する手法を提案し、蒸発の進行により変性した混合燃料の引火点の変化が予測可能であることを示した。
- (6) 混合燃料の蒸気圧および蒸発速度データを混合燃料液面における境界条件として、蒸発拡散モデルにより計算した燃料蒸気濃度分布は、蒸発拡散実験の実測結果とほぼ一致することを確認した。
- (7) 枠型容器を用いて床面散布条件で混合燃料を蒸発・拡散させた蒸気への着火実験における着火の有無は、蒸気濃度が燃焼限界付近となる条件において、蒸発拡散モデルによる着火予測と一部異なったが、燃料蒸気の成分組成や温度の違いによる可燃範囲の変化を考慮すると、蒸発拡散モデルにより求めた燃料蒸気濃度分布から予測した着火の有無と一致することが分かった。
- (8) 提唱した蒸気拡散モデルを用いて、燃料蒸気濃度分布を計算することにより、混合燃料を床面に散布した場合における可燃性混合気の形成範囲を概ね予測できることを確認した。ただし、散布燃料の火災危険性評価において、安全性を確保するためには、着火を判定するための可燃範囲を広めに設定することが必要である。
- (9) ガソリンや灯油の  $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B, k$  といった予測モデル中の蒸発特性を表す定

数を測定することにより，任意の割合で混合したガソリン - 灯油混合燃料の蒸発特性や蒸発拡散挙動を予測することができることを示した．本手法により，これらの液体燃料が任意混合割合で混合し，散布されたケースにおける火災危険性を定量的に評価する上で有用な情報を提供できるものと期待される．

第6章結論においては，各章で得られた研究成果を総括し，その要点を抜粋して示した．

本論文で示した一連の手法により，対象となる多成分系液体燃料の蒸気圧定数  $\alpha_A$ ， $\alpha_B$ ， $\beta_A$ ， $\beta_B$  と物質移動係数  $k$  が既知となれば，多成分系液体燃料の蒸発の進行による蒸気圧，引火点および蒸発速度の変化が予測可能となった．また，温度や液量，蒸発面積といった蒸発条件が，これらの蒸発特性変化に及ぼす影響についても把握できた．これに基づき，多成分系液体燃料が任意の温度，液厚で散布されたケースにおける燃料蒸気発生量と液面付近の燃料蒸気濃度分布も予測可能となった．これらの研究により，多成分系液体燃料の蒸発拡散挙動を体系的に把握することができ，多成分系液体燃料散布時の火災危険性を定量的に解明したことが，本論文の最大の成果である．得られた成果は，多成分系液体燃料が散布されたケースにおける火災危険性の定量的な評価において有用な知見を与えるものである．

---

## 公表論文

### 1. 学位論文を構成する公表論文

- 1) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto, K. Miwa, H. Ohtani: “Evaporation characteristics of multi-component liquid”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **23**, 89-97 (2010)
- 2) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto, K. Miwa, H. Ohtani: “Changes in evaporation rate and vapor pressure of gasoline with progress of evaporation”, *Fire Safety Journal*, **44**, 756-763 (2009)
- 3) 岡本勝弘, 渡邊憲道, 萩本安昭, 三輪幸司, 大谷英雄: “種々の散布条件におけるガソリン蒸気拡散挙動”, *日本火災学会論文誌*, **59**, 73-81 (2009)

### 2. 参考論文

- 1) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto, T. Chigira, R. Masano, H. Miura, S. Ochiai, H. Satoh, Y. Tamura, K. Hayano, Y. Maeda, J. Suzuki.: “Burning behavior of sedan passenger cars”, *Fire Safety Journal*, **44**, 301-310 (2009)
- 2) 岡本勝弘, 三浦仁, 落合聡, 渡邊憲道, 萩本安昭: “床面に散布した液体燃料の燃焼性状”, *日本法科学技術学会誌*, **10**, 87-98 (2005)
- 3) 岡本勝弘, 佐藤英樹, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ガソリンを誤用したカートリッジ式石油ストーブからの溢出の実験的予測”, *日本鑑識科学技術学会誌*, **6**, 35-42 (2001)

### 3. 国際会議発表論文

- 1) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto: “Fire hazard caused by thermal degradation of organic insulating materials at plug and receptacle connections”, *Proceedings of the 8th International Conference, Fire and Materials 2003*, 203-214 (2003)
- 2) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto, H. Satoh: “Study on ignition of propane-air mixture by a glass tube heater”, *Proceeding of Asia Pacific Symposium on Safety*, 47-50, vol.2 (2001)
- 3) K. Okamoto, N. Watanabe, Y. Hagimoto: “Deterioration in tracking resistance of dielectric materials caused by thermal degradation”, *Proceedings of the 1st Conference of the Association of Korean-Japan Safety Engineering Society*, 231-234 (1999)

---

#### 4. 主な口頭発表

- 1) 岡本勝弘, 西館啓介, 松田淳, 杉山茂, 後藤俊行, 吉田浩陽, 三輪幸司, 本間正勝, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ ガソリンと灯油の混合燃料の蒸発特性(その2) ”, 平成 21 年度日本法科学技術学会第 15 回学術集会講演要旨集, (2009)
- 2) 岡本勝弘, 三輪幸司, 渡邊憲道, 萩本安昭, 大谷英雄: “ 多成分系混合液体の蒸発特性 ”, 平成 20 年度第 41 回安全工学研究発表会講演予稿集, 201-204 (2008)
- 3) 岡本勝弘, 秋田仁也, 佐々木史郎, 山下敦士, 原間利之, 杉本春文, 佐藤弘康, 高尾基晴, 上平田真, 三浦雅和, 伊澤一幸, 岩津陽一郎, 武田志保, 小波津哲也, 三輪幸司, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ 散布ガソリンの蒸発及び拡散挙動シミュレーション ”, 平成 20 年度日本法科学技術学会第 14 回学術集会講演要旨集, 131 (2008)
- 4) 岡本勝弘, 福島宏司, 秦正樹, 臼井聖尊, 阿部積, 堀正幸, 有川健志, 大野昌嗣, 中山達也, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ 床面に散布したガソリンの蒸発及び拡散挙動シミュレーション ”, 平成 19 年度日本法科学技術学会第 13 回学術集会講演要旨集, 107 (2007)
- 5) 岡本勝弘, 三浦仁, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ ガソリンの蒸発速度に関する考察 ”, 平成 16 年度日本法科学技術学会第 10 回学術集会講演要旨集, 113 (2004)
- 6) 岡本勝弘, 落合聡, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ 変質した燃料油の燃料特性 ”, 平成 15 年度日本法科学技術学会第 9 回学術集会講演要旨集, 141 (2003)
- 7) 岡本勝弘, 奥井英明, 小倉崇生, 三好志郎, 内野隆一郎, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ 床面に撒布したガソリンの火炎性状(その1) ”, 平成 14 年度日本法科学技術学会第 8 回学術集会講演要旨集, 98 (2002)
- 8) 岡本勝弘, 渡邊憲道, 萩本安昭: “ 床面から拡散したガソリン蒸気の濃度分布 ”, 平成 13 年度日本法科学技術学会第 7 回学術集会講演要旨集, 114 (2001)
- 9) 岡本勝弘, 渡邊憲道, 萩本安昭, 佐藤英樹: “ ガソリンを誤用したカートリッジ式石油ストーブからの漏油の実験的予測 ”, 平成 13 年度日本火災学会研究発表会概要集, 168-171 (2001)

---

## 記号表

### 第 1 章

- $a, A$  : 蒸発液体の液面面積[m<sup>2</sup>]  
 $A_s, B_s$  : Stiver のモデルの無次元定数[-]  
 $C$  : 蒸気濃度[%]  
 $C_0$  : 床面での蒸気濃度[%], [ppm]  
 $D$  : 拡散係数[cm<sup>2</sup>/min]  
 $D_s$  : 油面直径[m]  
 $E_m$  : 蒸発速度[kg/s]  
 $F_v$  : 体積蒸発率[-]  
 $k, K, K_m$  : 物質移動係数[m/s]  
 $L$  : 爆発限界[-]  
 $L_n$  : 各成分の爆発限界[-]  
 $M_f$  : 混合因子[-]  
 $M, M_w$  : 分子量[kg/mol]  
 $N_i$  : 成分  $i$  の蒸発モル流束[mol/m<sup>2</sup>s]  
 $N_w$  : 混合溶媒の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $N_w^0$  : 純溶媒の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $N_{w,i}$  : 成分  $i$  の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $N_{w,i}^0$  : 純溶媒状態の成分  $i$  の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $P$  : 空気中に存在する揮発性物質の分圧[kPa]  
 $P^0, P_i$  : 揮発性物質の蒸気圧[kPa]  
 $P_i^0$  : 成分  $i$  の蒸気圧[kPa]  
 $P_0$  : 大気圧 ( 760 mmHg )  
 $Q_v$  : 閉囲空間の換気流速[m<sup>3</sup>/s]  
 $R$  : 気体定数 ( 8.314 J/molK )  
 $S_c$  : シュミット数[-]  
 $t$  : 時間[s]  
 $T$  : 温度[K]  
 $T_B$  : 沸点[K]  
 $T_G$  : Stiver のモデルにおける定数[-]  
 $T_0$  : Stiver のモデルにおける定数[-]  
 $U$  : 風速[m/hr]  
 $\nu$  : 空気の動粘性係数[cm<sup>2</sup>/s]  
 $V$  : 風速[cm/s]

---

$V_0$  : 蒸発液体の初期体積[m<sup>3</sup>]  
 $w$  : 蒸発速度[g/s]  
 $W$  : 風速[m/hr]  
 $x$  : 風方向の容器長[cm]  
 $x_i$  : 混合溶媒中の成分  $i$  のモル分率[-]  
 $X$  : 蒸発液面直径[m]  
 $X_n$  : 各成分のモル分率[-]  
 $y$  : 風に直角方向の容器長[cm]  
 $z$  : 高さ[cm]  
 $\beta$  : 気相の乱れを表す係数[-]  
 $\gamma_i$  : 成分  $i$  の活量係数[-]  
 $\theta$  : Stiver のモデルにおける無次元係数[-]  
 $\rho_0$  : 空気の密度[g/ m<sup>3</sup>]  
 $\%D$  : 180 での重量蒸発率[%]

## 第 2 章

$a$  : 重量蒸発率[-]  
 $A, B$  : Clausius-Clapeyron 定数[-]  
 $A_a, B_a, C_a$  : Antoine 定数[-]  
 $A_\gamma, B_\gamma$  : van Laar 定数[-]  
 $C_i$  : 混合蒸気中の成分  $i$  の濃度[vol%]  
 $d$  : 液厚[mm]  
 $k$  : 物質移動係数[m/s]  
 $L$  : 多成分混合蒸気の燃焼下限界濃度[vol%]  
 $L_i$  : 成分  $i$  の燃焼下限界濃度[vol%]  
 $m, n$  : 蒸発速度定数[-]  
 $M_i$  : 成分  $i$  の分子量[g/mol]  
 $N_i$  : 成分  $i$  のモル数[mo]l  
 $p$  : 混合液体の蒸気圧[kPa]  
 $p'$  : 液面付近の混合液体蒸気分圧[kPa]  
 $p_i$  : 成分  $i$  の蒸気圧[kPa]  
 $R$  : 気体定数 ( 8.314 J/molK )  
 $S$  : 蒸発面積[m<sup>2</sup>]  
 $t$  : 時間[s]  
 $T$  : 温度[K]  
 $v$  : 混合液体の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]

---

$v_i$  : 成分  $i$  の蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $w$  : 液体重量[g/s]  
 $w_0$  : 液体初期重量[g/s]  
 $x_i$  : 液体中の成分  $i$  のモル分率[-]  
 $x_{\text{aromatic}}$  : 液体中の芳香族成分のモル分率の総和[-]  
 $x_{\text{paraffin}}$  : 液体中の直鎖飽和炭化水素成分のモル分率の総和[-]  
 $x_{\text{pen}}$  : 液体中の  $n$ -ペンタンのモル分率[-]  
 $y_i$  : 蒸気中の成分  $i$  のモル分率[-]  
 $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  : ガソリンの蒸気圧定数[-]  
 $\gamma_i$  : 成分  $i$  の活量係数[-]  
 $\gamma_{\text{aromatic}}$  : 芳香族成分の活量係数[-]  
 $\gamma_{\text{paraffin}}$  : 直鎖飽和炭化水素成分の活量係数[-]

### 第 3 章

$a$  : 重量蒸発率[-]  
 $A, B$  : Clausius-Clapeyron 定数[-]  
 $d$  : ガソリンの液厚[mm]  
 $k$  : 物質移動係数[m/s]  
 $m, n$  : ガソリン蒸発速度定数[-]  
 $M$  : ガソリンの分子量 0.08 kg/mol  
 $p$  : ガソリンの蒸気圧[kPa]  
 $R$  : 気体定数 ( 8.314 J/molK )  
 $S$  : ガソリン蒸発面積[m<sup>2</sup>]  
 $t$  : 時間[s]  
 $T$  : 温度[K]  
 $T_b$  : 沸点[K]  
 $T_f$  : 引火点[K]  
 $v$  : ガソリン蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $w$  : ガソリン重量[g/s]  
 $w_0$  : ガソリン初期重量[g/s]  
 $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  : ガソリンの蒸気圧定数[-]  
 $\theta$  : 単位面積時間[m<sup>2</sup>s/kg]

### 第 4 章

$a$  : 重量蒸発率[-]  
 $C$  : ガソリン蒸気濃度[vol%]

---

$C_0$  : 新品ガソリン飽和蒸気圧濃度[vol%]  
 $C_{0,t}$  : 時間  $t$  におけるガソリン飽和蒸気圧濃度[vol%]  
 $C_{z,t}$  : 高さ  $z$  , 時間  $t$  におけるガソリン蒸気濃度[vol%]  
 $d$  : ガソリンの液厚[mm]  
 $D$  : 空気中におけるガソリン蒸気の拡散係数[m<sup>2</sup>/s]  
 $D_{CH_4}$  : 空気中におけるメタンの拡散係数[m<sup>2</sup>/s]  
 $D_{C_5H_{10}}$  : 空気中における n-ペンタンの拡散係数[m<sup>2</sup>/s]  
 $F$  : 密度差により働く浮力[N]  
 $g$  : 重力加速度[m/s<sup>2</sup>]  
 $h$  : ガソリン散布高さ[m]  
 $h_i$  : 着火高さ[m]  
 $J$  : 拡散流束[m<sup>3</sup>/ m<sup>2</sup>s]  
 $J_z$  : 高さ  $z$  における拡散流束[m<sup>3</sup>/ m<sup>2</sup>s]  
 $k$  : 物質移動係数[m/s]  
 $m, n$  : ガソリン蒸発速度定数[-]  
 $M$  : ガソリンの分子量 0.08 kg/mol  
 $p$  : ガソリンの飽和蒸気圧[kPa]  
 $p_0$  : 新品ガソリンの飽和蒸気圧[kPa]  
 $P$  : 大気圧 ( 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa )  
 $R$  : 気体定数 ( 8.314 J/molK )  
 $S_1$  : 床面面積[m<sup>2</sup>]  
 $S_2$  : ガソリン散布面積[m<sup>2</sup>]  
 $t$  : 時間[s]  
 $t_i$  : 着火時間[s]  
 $T$  : 温度[K]  
 $v$  : 蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $\Delta V_{diffus.}$  : 散布面下方領域から上方へ拡散するガソリン蒸気体積[m<sup>3</sup>]  
 $\Delta V_{evap.}$  : 発生ガソリン蒸気体積[m<sup>3</sup>]  
 $\Delta w$  : ガソリン蒸気発生重量[kg]  
 $z$  : 高さ[m]  
 $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  : ガソリンの蒸気圧定数[-]  
 $\Delta\rho$  : 密度差[kg/m<sup>3</sup>]

## 第 5 章

$a$  : 重量蒸発率[-]  
 $a_g$  : ガソリンの重量蒸発率[-]

---

$a_k$  : 灯油の重量蒸発率[-]  
 $C$  : 混合燃料蒸気濃度[vol%]  
 $C_{0,t}$  : 時間  $t$  における混合燃料飽和蒸気圧濃度[vol%]  
 $C_{z,t}$  : 高さ  $z$  , 時間  $t$  における混合燃料蒸気濃度[vol%]  
 $d$  : 混合燃料の液厚[mm]  
 $D$  : 混合燃料蒸気の拡散係数[m<sup>2</sup>/s]  
 $h_i$  : 着火高さ[m]  
 $k$  : 物質移動係数[m/s]  
 $m, n$  : 混合燃料蒸発速度定数[-]  
 $M_g$  : ガソリンの分子量 0.08 kg/mol  
 $M_k$  : 灯油の分子量 0.12 kg/mol  
 $N_g$  : 混合燃料中のガソリンのモル数[mol]  
 $N_k$  : 混合燃料中の灯油のモル数[mol]  
 $p$  : 混合燃料の蒸気圧[kPa]  
 $p_g$  : 混合燃料中のガソリンの蒸気圧[kPa]  
 $p_k$  : 混合燃料中の灯油の蒸気圧[kPa]  
 $R$  : 気体定数 ( 8.314 J/molK )  
 $S$  : 散布面積[m<sup>2</sup>]  
 $t$  : 時間[s]  
 $t_i$  : 着火時間[s]  
 $T$  : 温度[K]  
 $T_f$  : 引火点[K]  
 $v$  : 蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $v_g$  : 混合燃料中のガソリン蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $v_k$  : 混合燃料中の灯油蒸発速度[kg/m<sup>2</sup>s]  
 $w$  : 混合燃料重量[kg]  
 $w_0$  : 混合燃料初期重量[kg]  
 $x_g$  : 混合燃料中のガソリンモル分率[-]  
 $x_k$  : 混合燃料中の灯油モル分率[-]  
 $y_g$  : 混合燃料蒸気中のガソリンモル分率[-]  
 $y_k$  : 混合燃料蒸気中の灯油モル分率[-]  
 $z$  : 高さ[m]  
 $\alpha_A, \alpha_B, \beta_A, \beta_B$  : 蒸気圧定数[-]  
 $\alpha_{A,g}, \alpha_{B,g}, \beta_{A,g}, \beta_{B,g}$  : ガソリンの蒸気圧定数[-]  
 $\alpha_{A,k}, \alpha_{B,k}, \beta_{A,k}, \beta_{B,k}$  : 灯油の蒸気圧定数[-]  
 $\theta$  : 単位面積時間[m<sup>2</sup>s/kg]

---

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜った横浜国立大学大学院 大谷英雄教授に対し、深甚の謝意を表します。また、ご多忙中にもかかわらず、本論文の審査をしてくださり、有益なご教示をいただきました横浜国立大学大学院 藤江幸一教授、奥山邦人教授、三宅淳巳教授、岡泰資准教授に深く感謝し、厚くお礼を申し上げます。

本研究を行うにあたり、終始ご協力とご指導をいただいた横浜国立大学大学院大谷研究室の皆様にご心より感謝いたします。特に、研究方針についての的確なご助言をいただきました小柴佑介氏に感謝いたします。

本研究に取り組む機会を与えてくださり、ご支援とご配慮をくださいました、科学警察研究所長 福島弘文氏、法科学第二部長 中村順氏をはじめ、同研究所の皆様にご厚くお礼申し上げます。特に、爆発研究室主任研究官 新井裕之氏には、大学院入学前から学位審査に至るまで、細部にわたり終始適切なご助言をいただきました。心より感謝いたします。

実験の計画、実施およびデータの解析を行うにあたっては、法科学第二部付主任研究官 萩本安昭氏、火災研究室主任研究官 渡邊憲道氏、火災研究室主任研究官 本間正勝氏、火災研究室研究員 三輪幸司氏に多大なる協力をいただきました。火災研究室の皆様にご、改めて感謝の意を表します。

液体燃料を用いた実験の実施にあたっては、警視庁刑事部捜査第一課 落合聡氏、三浦仁氏、政野亮二氏、千明慎臣氏、中山達也氏に多大なるご協力をいただきました。心より感謝します。

最後に私事でございますが、これまで私を精神的に支えてくれた両親、祖母、さらに、本研究に取り組む私のことを、常に理解をもって暖かく見守ってくれた妻 智恵と家族に、心より感謝し、お世話になりました多くの方への謝辞の結びとさせていただきます。

2010年3月