

〈一般研究課題〉 無機塩がセルロース材料の燃焼特性に及ぼす影響の調査

助成研究者 豊橋技術科学大学 山崎 拓也



無機塩がセルロース材料の燃焼特性に及ぼす影響の調査

山崎 拓也
(豊橋技術科学大学)

Effects of Inorganic Salts on Burning Behavior of Cellulose Materials

Takuya Yamazaki
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

The influence of inorganic salt on the burning behavior of cellulose materials was experimentally investigated. Filter paper and K_2CO_3 (Potassium carbonate) were used as a cellulosic material and an inorganic salt additive respectively. The samples of filter paper with K_2CO_3 additive were prepared by soaking the filter paper into the K_2CO_3 solution in a range from 0 to 2.5 wt%. Through the burning tests, flame spread in the range of 0 to 0.5 wt% in K_2CO_3 and smoldering above 0.5 wt% were observed. The downward burning velocity was measured by image processing from the recorded video through the burning tests to obtain the relationship between burning velocity and K_2CO_3 content. The result shows that the flame spread rate decreases with the increase of K_2CO_3 , whereas the smoldering rate is constant. To elucidate the trend, thermogravimetric analysis (TGA) was conducted for the samples. The result of kinetic analysis from the TG curves shows that the peak reaction rate of pyrolysis decreases with increasing K_2CO_3 up to 0.5 wt% (net K_2CO_3 content is 0.015 mg/mg sample) and is independent of K_2CO_3 content above 0.5 wt%. The trend of the reaction rate of pyrolysis agrees with the burning velocity of the sample. The fact implies that the burning behavior of cellulose materials with inorganic salts is determined by the pyrolysis kinetics of cellulose.

1. はじめに

火災における出火原因において、たばこに次いでたき火が最も多く、また、着火物としてみると全火災のうち30 %は枯草、紙、寝具、衣類などのセルロース材料を含むものが多い[1]。セルロース材料を原料とするものが燃焼する際、気相の火炎を伴い燃え広がる燃焼形態のほかに、火炎を伴わないくん焼と呼ばれる燃焼が観察される。くん焼とは気相の火炎を伴わず緩慢に進行し、大量の一酸化炭素や煙を排出する危険な燃焼形態である[2]。住宅火災において、ふとんや紙くずなどにタバコのような小さい火源からくん焼の形態で燃え移ることで出火に至るため、その燃焼挙動を知ることが防災の観点から重要である。セルロースを含む材料がくん焼の形態で着火しやすい理由として、セルロース材料に含まれる無機塩が考えられる。鈴木らは布団に付着した汗に含まれるNaCl(塩化ナトリウム)がくん焼を促進することを、綿にNaClを添加した燃焼実験により示した[3]。実験結果からNaClを10 ppm以上含む水溶液が付着すると、くん焼の形態で着火することを明らかにした。Donaldsonらは家具に使用されている綿を含むクッション材料に無機塩を添加し、くん焼の燃焼挙動を調査した[4]。0.5 % から2.5 %濃度のNaCl(塩化ナトリウム)やKCl(塩化カリウム)の水溶液にクッション材料を浸漬させ、濃度の増加によりくん焼の燃え広がり速度が増加することを明らかにした。一方で、Wannaらは中古の家具に含まれる無機塩の含有量を調査し[5]、家具のクッション材料から500 ppm から 10000 ppm のナトリウム、カリウム、カルシウム塩が検出されたが、くん焼の着火特性に無機塩の含有量の差がないことを示しており、鈴木らやDonaldsonらの傾向と異なる。泉川らは、セルロース材料にNaHCO₃(炭酸水素ナトリウム)を添加させ、NaHCO₃の添加量に対する燃焼挙動を実験的に調査した[6]。NaHCO₃の添加量がある濃度を超えると燃え広がりからくん焼へ遷移し、さらに濃度を増加させると、燃焼が維持できず消滅することを明らかにした。

これまで少数のグループより、無機塩によって燃焼挙動やその形態が変化することは指摘されているが、燃焼挙動や形態が変化するメカニズムについての検討は少なく、包括的に整理されていない。無機塩の添加による燃焼特性の変化を理解することは、火災の予防や予測のための知見を得るだけでなく、くん焼によって発生する一酸化炭素や煙による二次的な被害を抑制する上でも重要である。本研究では、セルロースに無機塩を添加し、無機塩がセルロース材料の燃焼挙動に影響を及ぼす要因を明らかにすることを目的とする。燃焼試験により無機塩の添加による燃焼形態の観察や燃焼速度の計測を行い、燃焼挙動を定量的に評価する。また、無機塩を添加したセルロース試料の熱分析を行い、熱分解反応の反応速度論的観点から燃焼挙動の変化を考察する。

2. 試験試料

燃料試料には純セルロースのろ紙(ADVANTEC, Filter Paper)を用いた。ろ紙の厚さは 0.098mm、密度 520 kg/m³ である。金属塩にはK₂CO₃(炭酸カリウム、純度 99 % 以上)を用いた。カリウム塩を選定した理由として、セルロースを主成分とする木質系バイオマスにはCa, K, Mg, Naが含まれ[7]、それらの中でカリウム塩は吸湿性が低く、溶解性の高いことから実験の再現性が高いと考え、K(カリウム)を陽イオンとして選定した。陰イオンにはClやSO₄, OHなどと比較し火炎内部の化学反応に及ぼす影響の低いと考えられるCO₃(炭酸イオン)を選定した。試料は横幅 2 mm、長さ 60 mm の短冊状とすることで、支持棒無しで自立可能な形状とした。ろ紙への金属塩させるため、金属塩

を蒸留水に溶解させ、その水溶液中にろ紙を30秒間浸漬させた。水溶液中の金属塩の濃度は0 – 2.5 wt%とした。水溶液から取り出したろ紙を自然乾燥させた後、デシケータで24時間保管した。乾燥後の重量を計測し、正味の添加量を算出した。

3. 実験方法

3.1 燃焼実験

燃焼実験装置の概略図を図1に示す。直径59mmの円筒ガラス管を試験部とし、上端部から220 mmの位置に試料固定部を設置した。燃料試料は固定部へ鉛直に固定した。円筒底部より酸化剤として空気を流入させ、円筒下部の整流部を介し、燃料試験部へ平均流速6cm/sで供給した。試料の上端部を小型のバーナーで着火し、燃焼時の様子を試料平面部に対し垂直方向からビデオカメラ (Canon iVIS HF G10) により撮影を行った。ImageJ Fiji [8]により画像解析を行い、燃焼部の位置の時間履歴を記録し、燃焼部位置の経時変化から燃え拡がり速度を算出した。観察された燃焼の形態より、気相の火炎を伴い燃焼部が進行する形態を燃え拡がり、気相の火炎がなく試料内部の赤熱した燃焼部が進行する形態をくん焼と定義する。

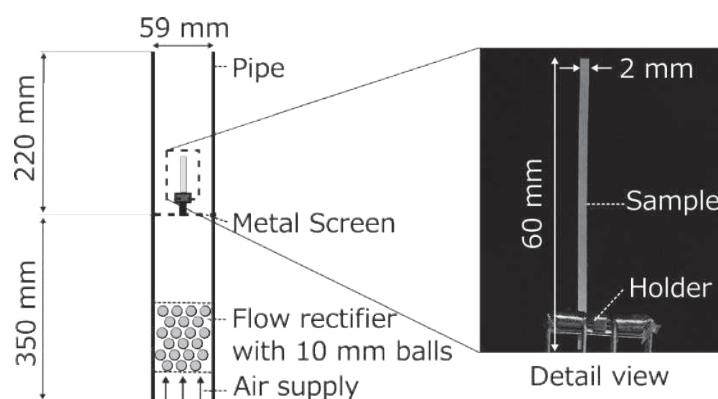


図1 燃焼試験装置の概略図。

3.2 熱分析

燃料試料の熱分解特性を調査するため、熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis, 以下TGA) を行った。TGAとは試料を一定の速度で加熱または冷却し、その際の重量変化を測定する分析手法である。分析装置は熱重量分析計 (TG-DTA8122, リガク) を使用し、試料重量は5mg、窒素雰囲気では昇温速度5, 10, 40, 80 K/min, 空気雰囲気では10, 40 K/minとした。TGAを行う試料の K_2CO_3 濃度は0, 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 wt%の5条件とした。

熱分析の試料に含まれる正味の K_2CO_3 添加重量を、 K_2CO_3 添加前と添加後の重量の差から算出した。正味の K_2CO_3 添加重量と添加前のろ紙の重量との比を正味の K_2CO_3 添加量(割合)とし、水溶液濃度に対する正味の K_2CO_3 添加量の関係を図2に示す。

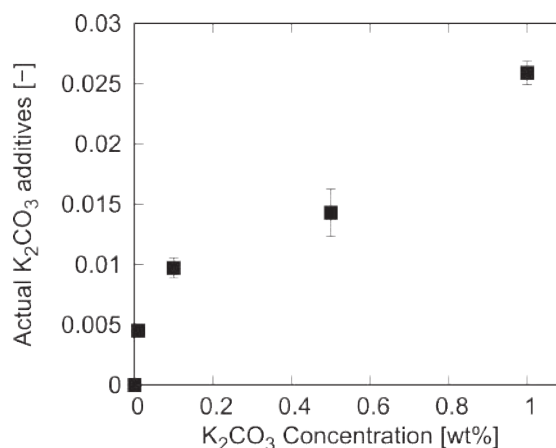


図2 正味 K_2CO_3 添加量と K_2CO_3 水溶液の濃度。

4. 実験結果

4.1 燃焼試験

K_2CO_3 を添加したろ紙を試料とし、燃焼試験を行った。 K_2CO_3 添加時の水溶液濃度は0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 2.5 wt%とした。図3に代表的な燃焼実験の観察結果を示す。0 wt% (K_2CO_3 無添加)の試料では燃え拡がり観察され、バーナーで着火後すぐに気相の火炎が形成され、試料がすべて燃え尽きるまで燃え拡がりが継続した。 K_2CO_3 を添加した0.1 wt%の試料においても0 wt%と同様に燃え拡がりが観察された。しかしながら、火炎内部で赤熱する炭化物と考えられる領域の長さが長く、気相の火炎の大きさが0 wt%と比較して小さい。 K_2CO_3 の添加量が増加し、0.5 wt%を超えるとくん焼のみが観察された。0.5 wt%では、燃え拡がり、または、くん焼が観察される燃焼の形態が変化する条件に近い不安定な結果となった。0.5 wt%を超えた0.7 wt%では、バーナーで着火後すぐに気相の火炎が消失し、くん焼に遷移後、赤熱した燃焼部のみが下方へ進行した。1.0 wt%においても、0.7 wt%と同様にくん焼のみが観察されたが、赤熱した燃焼部の長さが0.7 wt%と比較して長く、輝度も高いことが明らかとなった。

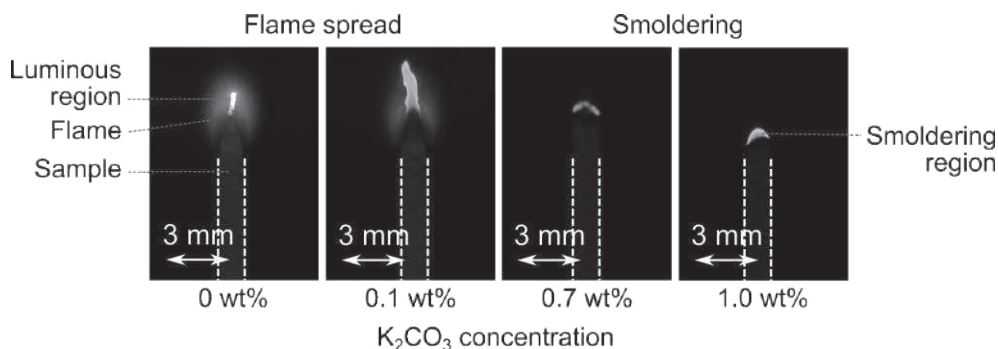


図3 K_2CO_3 添加によるセルロース試料の燃焼挙動。

撮影した動画から画像解析によって燃え拡がり速度を算出した。 K_2CO_3 添加時の水溶液濃度に対する燃え拡がり速度の変化を図4に示す。燃焼実験はそれぞれの濃度条件で2回行い、燃焼速度はその平均値を示す。0 - 0.4 wt%の範囲では燃え拡がりのみ、0.5 %では燃え拡がりとかん焼、0.6 wt%以上ではくん焼のみが観察された。0 - 0.1 wt%において燃え拡がり速度は大きく変化せず、3.4 mm/sを示した。0.2 - 0.5 wt%の範囲では K_2CO_3 添加量の増加に伴い燃え拡がり速度は減少した。0.5 wt%以上では、 K_2CO_3 添加量によらず、およそ0.6 mm/sの一定の傾向を示した。泉川ら[6]による炭酸水素ナトリウムを添加した紙の燃焼実験結果と比較すると、 K_2CO_3 添加量の増加に対する燃え拡がり速度が減少する傾向は一致した。一方で、 K_2CO_3 添加量の増加に伴いくん焼の燃焼速度は一定ではなく、これは本実験で示された結果と異なる。

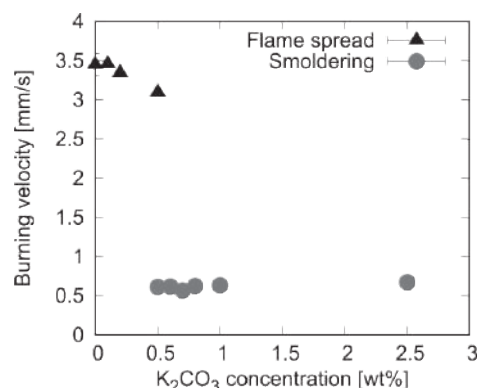


図4 K_2CO_3 の添加量に対する燃焼速度。

4.2 熱重量分析

K_2CO_3 添加量の増加によって、気相の火炎やくん焼での赤熱した燃焼部の大きさが変化することや、 K_2CO_3 添加量の増加に伴い燃焼速度が変化することには、試料の熱分解特性が大きく影響していると考えられる。燃焼の形態変化や燃焼速度の変化を検討するため、 K_2CO_3 を添加したセルロースのTGAを行った。

図5に窒素雰囲気、昇温速度10, 40 K/min, 空気雰囲気、昇温速度10, 40 K/minのTG曲線を示す。空気雰囲気でのTG曲線と比較のため、窒素雰囲気の結果は10, 40 K/minの2条件のみを示した。図5 (a), (b)の窒素雰囲気条件では昇温速度によらず、 K_2CO_3 添加量の増加に伴い重量減少の開始温度が低下し、最終生成物の残存量が増加した。昇温速度の違いにより40 K/minのTG曲線は10K/minと比較して高温側に移動するが、 K_2CO_3 添加量に対するTG曲線の傾向は変わらない。図5 (c), (d)の空気雰囲気条件においても同様に、 K_2CO_3 添加量の増加に伴い重量減少の開始温度は低下した。窒素雰囲気と比較し、重量減少の開始温度がさらに低下するが、600 K以下の温度では重量減少の傾きは緩やかである。10 K/minでは K_2CO_3 濃度が0.5 wt%, 40 K/minでは0.1, 0.5, 1.0 wt%の K_2CO_3 濃度の条件において、600 - 700 Kの間に急激な重量減少が観察された。炉内温度の上昇が確認されたことから、酸化反応が急速に進行し試料が燃焼したと考えられる。

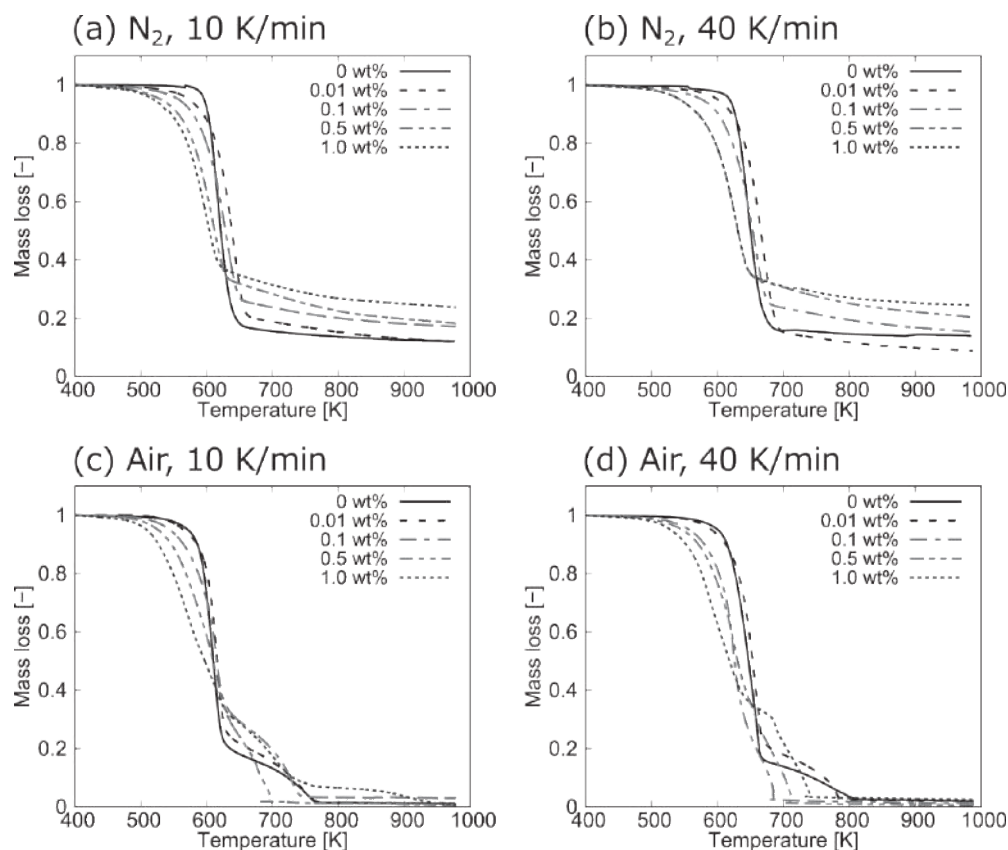


図5 K_2CO_3 添加時の水溶液濃度添加に対するTG曲線の変化。(a)窒素雰囲気、昇温速度 10 K/min。(b)窒素雰囲気、昇温速度 40 K/min。(c)空気雰囲気、昇温速度 10 K/min。(d)空気雰囲気、昇温速度 40 K/min。

5. 考察

5.1 K₂CO₃添加が熱分解反応に及ぼす影響

K₂CO₃の添加により、熱分解ガスの生成速度について検討を行った。図6にTG曲線を微分して得た重量減少率(以下、dTG)と示差熱分析(DTA)の結果を示す。熱分解によるガス生成に着目するため、窒素雰囲気での分析結果を用いる。昇温速度の違いによりdTGの絶対値は異なるが、K₂CO₃添加に対するdTG曲線の傾向は一致した。10 K/minのdTG曲線に着目すると、K₂CO₃添加していない試料では620Kに左右対称なピークが観察された。K₂CO₃添加により、0.01 wt%ではdTGのピークを示す温度が640Kに変化し、その絶対値は減少した。ピークの形状についても、左右非対称となり低温側の勾配が緩やかである。0.01 wt%から0.5wt%の範囲では、K₂CO₃添加の増加に伴いdTGのピーク値とピークを示す温度は減少し、ピーク形状も左右非対称であった。0.5 wt%以上ではdTG曲線が一致した。40 K/minのdTG曲線についても、同様の傾向が観察された。DTAの結果について、K₂CO₃添加の増加に伴い吸熱反応を示すピークが、dTG曲線のピークを示す温度位置と一致した。一方でK₂CO₃添加によって、ピークの絶対値が減少することから、吸熱反応を示す熱分解反応が抑制、あるいは、中間生成物の変化によるエンタルピー変化が生じたと考えられる。

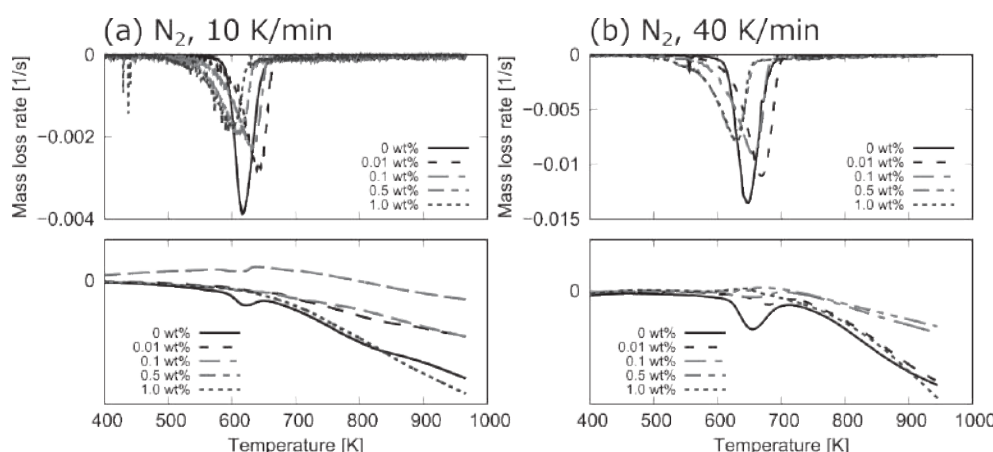


図6 K₂CO₃添加量に対するdTGとDTA曲線。(a) 窒素雰囲気, 昇温速度 10 K/min.
(b) 窒素雰囲気, 昇温速度 40 K/min.

dTGのピークにおける熱分解反応の活性化エネルギーをKissinger法によって算出した[9]。Kissinger法は以下の解析式より、その傾きから活性化エネルギー E [J/mol]を算出する、

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left[-f'(\alpha_p) \frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT_p} .$$

ここで、 β は昇温速度 [K/s]、 T_p は反応速度がピークを示す温度 [K]、 α_p はピークを示す点での反応率 [-]、 $f'(\alpha_p)$ は固体の反応界面の帰化的な影響を表すモデル関数 $f(\alpha)$ の反応率 α に対する微分値 [-]、 A は頻度因子 [s⁻¹]、 R は一般ガス定数 [J/mol・K]である。Kissinger法により算出した活性化エネルギーとK₂CO₃添加の濃度の関係性を図7に示す。K₂CO₃添加が無添加のろ紙では190kJ/molが示された。窒素雰囲気での純セルロース材料の熱分解反応における活性化エネルギーが150 - 250 kJ/molの範囲にあることから、無添加のろ紙で算出された値は妥当であると考えられる。K₂CO₃の添加量が増加すると、0.5 wt%の条件を除いて活性化エネルギーは低下した。これは熱分解による

タールの生成よりもガスや炭化物が生成する反応が金属塩により促進されたためと予測される[10, 11]. 0.5 wt%の条件で高い活性化エネルギーが算出されたことについて、TG曲線のバラツキによるものか、0.5 wt%の条件のみ特異な熱分解反応を示すか、今回得られたデータから判断することは困難である。しかしながら、0.5 wt%と1.0 wt%のdTG曲線がほぼ一致していること、エラーバーの幅が広いことから、TG曲線のバラツキによるものと推測される。

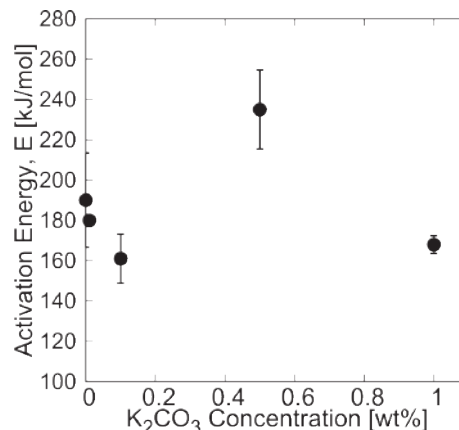


図7 K₂CO₃添加量に対する活性化エネルギーの変化。

5.2 K₂CO₃添加が燃焼挙動に及ぼす影響

初めにK₂CO₃添加が燃え拡がりの燃焼挙動に及ぼす影響について検討する。燃え拡がりとは、加熱された固体が熱分解し、発生した熱分解ガスと空気中の酸素が反応することで火炎が形成され、固体の表面上を形成された火炎が進行していく燃焼形態である。従って、熱分解によって発生するガスの生成速度が重要となる。K₂CO₃添加によるセルロース材料のガスの生成速度の変化を検討するため、dTG曲線のピーク値を取得した。昇温速度ごとのdTG曲線のピーク値とK₂CO₃の正味の添加量との関係を図8 (a)に示す。K₂CO₃添加量の増加に伴い、正味の添加量が0.015 (K₂CO₃濃度0.5 wt%の条件)までガスの生成速度が減少し、0.015以上では一定の傾向が示された。dTG曲線のピーク値の絶対値が大きいほどガスの生成速度が大きいことから、K₂CO₃添加量の増加によって火炎への熱分解ガス供給が減少し火炎温度が低下することで、燃え拡がりが低下したと考えられる。

次にK₂CO₃添加がくん焼に及ぼす影響について、TGとdTG曲線の結果をもとに検討する。図3で観察されたくん焼の領域長さがK₂CO₃添加によって増大することに関して、セルロースのK₂CO₃添加による炭化物生成量の増大によるものと考えられる。図8 (b)に窒素雰囲気でのTG曲線より得られた最終生成物量を示す。窒素雰囲気での最終生成物は主に炭化物であることから[12], K₂CO₃添加の増加によって炭化物の生成量は増加する。炭化物の酸化反応は熱分解ガスの生成速度より遅いため、炭化物生成量の増加によってくん焼の領域長さが増加したと考えられる。一方で、くん焼の燃焼速度が変化しない要因について、炭化物の生成速度がK₂CO₃添加の増加によって変化していな

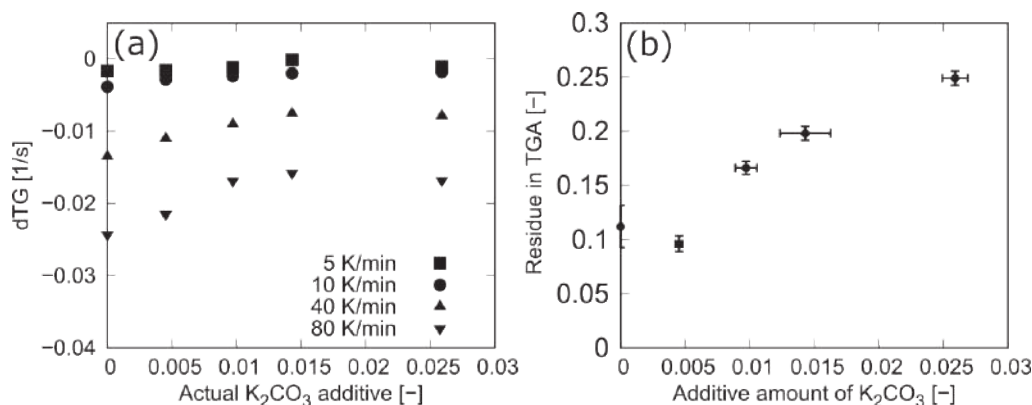


図8 K₂CO₃添加量に対するdTGのピーク値の変化(a)と残存量の変化(b).

いことが考えられる。図8 (a)で示す熱分解ガスの生成速度は、同時に、炭化物の生成速度の大きさに関連する。K₂CO₃の正味の添加量が0.015 (K₂CO₃濃度0.5 wt%の条件)を超えると熱分解ガスの生成速度が一定の傾向を示すことから、炭化物の生成速度も一定の傾向を示すと予測される。くん焼を維持するための主要な熱源は炭化物の酸化反応と考えられるため[13]、炭化物の生成速度が一定となることで、くん焼の燃焼速度が一定となると推測される。

6. 結言

本研究では無機塩とセルロース材料の燃焼挙動との関係性を明らかにするため、燃焼実験による燃焼挙動の定量的評価と、試料の熱分析による熱分解反応の検討を行った結果、以下の知見を得た。

1. K₂CO₃を添加したる紙では、正味の添加量が0.015 (K₂CO₃水溶液濃度0.5 wt%の条件)以下で燃え拡がりがあり、0.015以上ではくん焼が観察された。
2. K₂CO₃の添加量の増加に伴い燃え拡がり速度は減少し、一方で、くん焼の燃焼速度はK₂CO₃の添加量に依存せず一定の傾向を示した。
3. 熱分析によって得られた熱分解反応の反応速度から、K₂CO₃の正味の添加量が0.015 (K₂CO₃水溶液濃度0.5 wt%の条件)までは熱分解ガスの生成速度は減少することで、火炎の温度が低下し、燃え拡がり速度が低下したと予測される。0.015以上では熱分解によって生成される炭化物の生成速度が一定となることで、くん焼の燃焼速度が一定となることが示唆された。
4. 今後の課題として、熱分解時に生成される生成物を分析し、熱分解時のガスや炭化物の生成割合を定量的に評価することで、熱分解反応を解析するための反応モデル構築を検討する。

参考文献

- [1] 総務省消防庁 (2019), 令和元年版 消防白書, <https://www.fdma.go.jp/publication/hakusho/r1/> (2022年5月15日アクセス)
- [2] G. Rein, "Smoldering Combustion". In: Hurley M.J. et al. (eds) SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 5th Edition, Springer, 581-603 (2016).
- [3] 鈴木正太郎, 熊本勝太, 平成30年度日本火災学会研究発表会概要集, 北九州, 2018年5月28-29日, C23.
- [4] D.J. Donaldson, D.A. Yeadon, R.J. Harper, JR, Text. Res. J., 53, 160-164 (1983).
- [5] J.T. Wanna, A. Polo, D. Schettino, J. Fire Sci., 14, 144-158 (1996).
- [6] 泉川宗男, 三谷徹, 新岡嵩, 日本機械学会論文集(B編), 52, 1413-1419 (1986).
- [7] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, Fuel, 89, 913-933 (2010).
- [8] J. Schindelin, I. Argande-Carreras, E. Frise et.al., Nat. Methods, 9, 676-682 (2012).
- [9] 小澤丈夫, 吉田博久, 最新 熱分析(2005年), 講談社, p.102.
- [10] E. Leng, Y. Wang, X. Gong et al., Proc. Combust. Inst, 36, 2263-2270 (2017).
- [11] A. Trendewicz, R. Evans, A. Dutta et.al., Biomass Bioenergy, 74, 15-25 (2015).
- [12] A. Anca-Couce, Prog. Energy Combust. Sci. 53, 41-79 (2016).
- [13] A. Anca-Couce, N. Zobel, A. Berger, F. Behrendt, Combust. Flame, 159, 1708-1719 (2012).