

# 窒素注入後ナトリウム燃焼残渣の 炭酸ガス安定化条件確認基礎実験

(研究報告書)

2003年1月

核燃料サイクル開発機構  
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2003

窒素注入後ナトリウム燃焼残渣の  
炭酸ガス安定化条件確認基礎実験  
(研究報告書)

石川 浩康\*, 大野 修司\*, 宮原 信哉\*

要 旨

液体金属ナトリウムを冷却材として用いる原子炉において、ナトリウムが空気雰囲気中に漏えいし、燃焼するような事故の場合に、その燃焼を抑制あるいは停止させるための一つの手段として窒素ガス雰囲気とすることが考えられる。しかし、ナトリウムの燃焼を窒素ガスにより途中で停止させた場合、未燃焼ナトリウムを含む燃焼残渣が室温まで冷却するのを待つて再び空気雰囲気とすると瞬時に再着火がある。そこで、燃焼残渣の再着火の原因を考察しつつ、再着火防止の観点から湿り炭酸ガスで安定化する基礎試験を実施した。

実験は、1g オーダのナトリウムの燃焼・燃焼停止が操作できる装置を用い、ナトリウム燃焼残渣の作製、再着火および安定化の観察を行った。また、回収したサンプルは化学分析およびX線回折(XRD)を用いて成分を定性・定量した。

定量分析の結果再着火する燃焼残渣には、未燃焼ナトリウムが 40wt-%(61mol-%) ~ 60-wt%(76mol-%)と酸化ナトリウム( $Na_2O$ )が存在し、過酸化ナトリウム( $Na_2O_2$ )は微量で 1wt-%未満であることが分かった。

金属ナトリウムだけ、もしくは酸化ナトリウムだけの場合は、空気雰囲気としても室温付近で着火することはない。このことから、酸化ナトリウムが保温材の役割を果たしてナトリウムの酸化熱を蓄積させ、燃焼残渣の局所で温度上昇が起こり、未燃焼ナトリウムの着火に至ると推定される。

再着火防止のためには、燃焼残渣表面付近の未燃焼ナトリウムを酸素に対して不活性化することが重要であると考え、湿り炭酸ガスによって燃焼残渣中の未燃焼ナトリウムを炭酸化することにより安定化処理を実施した。安定化処理に湿分濃度が 6000~30000vppm、炭酸ガス濃度が 2~8vol%の窒素ベースの混合ガスを用いたところ、安定化が成功した。安定化した燃焼残渣は加熱しても 427K(200°C)まで再着火することはなかった。

---

\* 大洗工学センター 要素技術開発部 熱化学安全試験グループ

## Experimental Study of Prevention Measures against Sodium Combustion Residuum Reignition

Hiroyasu Ishikawa\*, Shuji Ohno\*, Shinya Miyahara\*

### Abstract

Nitrogen gas can be an extinguisher or a mitigating material in the case of sodium leak and fire accident in an air atmosphere, which may occur at a liquid metal cooled nuclear power plant. However sodium combustion residuum sometimes reignites in the air atmosphere even at room temperature when it was produced by nitrogen gas injection to the burning sodium. In this study we have been investigating the cause of reignition and prevention measures.

Experiments were carried out with small type test equipment, which can handle 1g order sodium fire and extinguishment. Sodium combustion residua, which were made by our equipment and sampled, were analyzed by X-ray diffraction and chemical analysis.

The chemical analysis of reignitable residua showed that the residuum contained metallic sodium of about 40wt-%( 61mol-%) to 60-wt %( 76mol-%) and most of the rest was sodium-monoxide ( $Na_2O$ ). Sodium peroxide ( $Na_2O_2$ ) was also included in less than 1wt-% of the residuum. Sodium or  $Na_2O$  cannot ignite by itself in the air atmosphere at room temperature in a few minutes. Therefore the reignition seems to be due to increase in the local temperature that is caused by oxidizing heat of Na and by adiabatic effect of  $Na_2O$ .

It is important to deactivate this dispersed sodium on oxygen for prevention of the residuum reignition, hence it is considered as a rational measure to change the sodium to sodium-carbonate. Our experiments showed that the dispersed sodium on the exterior of residuum could be changed to carbonate by a mixture of carbon-dioxide ( $CO_2$ ) gas (2 to 8vol-%), humidity (0.6 to 3vol-%) and nitrogen gas. The deactivated residuum did not reignite in the air atmosphere below 473K.

---

\*Thermochemistry Safety Engineering Group, Advanced Technology Division, OEC

## 目 次

1.	はじめに .....	1
1.1	背 景 .....	1
1.2	目 的 .....	1
1.3	仮 定 .....	1
2.	実験装置と実験方法および実験条件 .....	5
2.1	実験装置 .....	5
2.2	実験方法 .....	5
2.3	実験条件 .....	7
3.	実験結果 .....	9
3.1	燃焼残渣の作製と再着火・再燃焼の確認 .....	9
3.2	初期燃焼条件等の違いによる再着火・再燃焼の有無 .....	10
3.3	再着火する燃焼残渣の安定化（再着火・再燃焼防止） .....	13
3.4	安定化処理条件のパラメータサーベイ .....	15
4.	考 察 .....	20
4.1	再着火する燃焼残渣の特徴と再着火の原因 .....	20
4.2	燃焼残渣安定化について .....	21
5.	おわりに .....	23
6.	謝 辞 .....	24
7.	参考文献 .....	25

## 表リスト

表 1	実験条件一覧	26
表 2	燃焼残渣作製条件と再着火確認の結果	27
表 3	再着火する燃焼残渣の再着火前後の化学成分	28
表 4	初期燃焼条件の違いと安定化の成否	29
表 5	安定化処理条件と安定化の成否	30
表 6	安定化後の炭酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の存在割合	31

## 図リスト

図 1	ナトリウムと酸素の反応に伴う $\text{Na}_2\text{O}_2$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の組成割合	32
図 2	実験装置の概要	33
図 3	実験手順フロー	34
図 4	燃焼残渣生成の連続写真	35
図 5	ナトリウム燃焼残渣の再着火・再燃焼の様子	36
図 6	燃焼空気中湿分濃度の燃焼残渣形状への影響	37
図 7	深さが 2 倍(16mm)の燃焼皿で作製した燃焼残渣	38
図 8	直径が 2 倍(32mm)の燃焼皿で作製した燃焼残渣	38
図 9	安定化処理(標準ケース)時の燃焼残渣温度変化(3 ケース)	39
図 10	安定化未処理の燃焼残渣と安定化処理後の燃焼残渣の再着火挙動	40

## 1. はじめに

### 1.1 背 景

高速増殖原型炉「もんじゅ」において、ナトリウム漏えい事故時のナトリウム燃焼を抑制・停止させることを目的とした窒素ガス注入設備が、ナトリウム漏えい対策の一環として検討されている<sup>1)</sup>。しかし、窒素ガスを用いてナトリウム燃焼を抑制・停止させた場合、未燃焼のナトリウムを含む燃焼残渣は室温まで冷却したとしても、空気に暴露することにより再び着火・燃焼に至る場合があることが報告されている<sup>2),3)</sup>。これら再着火現象の原因やメカニズムに関しては、現象論および機構論の両面から解明する努力が続けられている<sup>4),5),6),7),8)</sup>。いっぽう、再着火を防止するという観点からは、燃焼残渣を室温で空気に暴露する前に、いったん湿り炭酸ガスに曝すことにより表面を炭酸ナトリウムとして安定化することが再着火防止方策として有効であると示唆される結果を基礎実験で得ており<sup>4),5)</sup>、この炭酸化に関してはナトリウム機器の解体・洗浄の前処理方法開発の面からも研究されている<sup>8)</sup>。

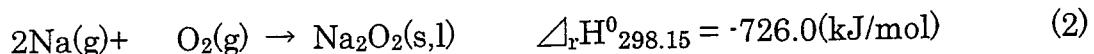
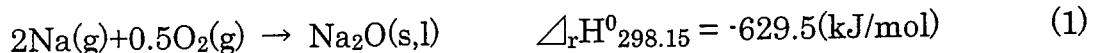
### 1.2 目 的

本研究は、次の 1.3 項の仮説と、これまでの実験事実、および「もんじゅ」実機への適用を踏まえ、燃焼残渣の再着火の様相を観察しつつ、再着火および再燃焼を防止する観点から燃焼残渣の安定化に関するパラメータの影響を把握することを目的とした。

### 1.3 仮 定

本研究をはじめるにあたり、これまでのナトリウム燃焼に関する知見から、ナトリウム酸化物の生成に関する論理<sup>9)</sup>を用い、再着火のメカニズムについて仮定

を立てた。まず、漏えいナトリウムが空気中の酸素と反応する場合、一般に次の(1)および(2)の反応式に従う。



ここで  $\Delta_rH^0_{298.15}$  は、298.15Kにおける各々の反応エンタルピーである。(1)および(2)式の化学反応による Gibbs の自由エネルギー： $\Delta_rG^0_T\text{(kJ/mol)}$  は、熱力学データベース MALT-2<sup>10)</sup>を用いた計算によれば負の値であり、反応は右向きに進行する。また、 $\Delta_rG^0_T$  は  $\Delta_rH^0_T$  および反応エントロピー： $\Delta_rS^0_T\text{(kJ/mol)}$  との関係から、

$$\Delta_rG^0_T = \Delta_rH^0_T - T \cdot \Delta_rS^0_T \quad (3)$$

となり、(1)、(2)式の左辺が気体である場合さらに、

$$\Delta_rG^0_T = -R \cdot T \cdot \ln K_P \quad (4)$$

ただし、R : 気体定数 (=8.314J/Kmol)

T : 反応系の絶対温度 (K)

$K_P$  : 反応平衡定数

の関係が成立するから、 $\Delta_rG^0_T$  をもとに  $K_P$  を算出することができる。(1)および(2)式の各々の平衡定数を  $K_{P1}$  および  $K_{P2}$  とすると、

$$K_{P1} = [a_{Na_2O}] / [P_{Na}]^2 \cdot [P_{O_2}]^{0.5} \quad (5)$$

$$K_{P2} = [a_{Na_2O_2}] / [P_{Na}]^2 \cdot [P_{O_2}] \quad (6)$$

ただし、 $a$  : 活量（実効モル分率）

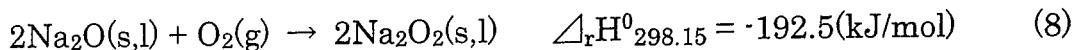
$P$  : 各ガス成分の分圧

で表わされ、次にこれを整理し、

$$[a_{Na_2O}] / [a_{Na_2O_2}] = K_{P1} / K_{P2} \cdot [P_{O_2}]^{0.5} \quad (7)$$

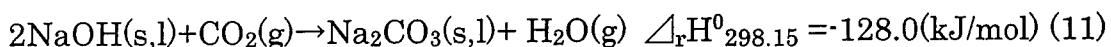
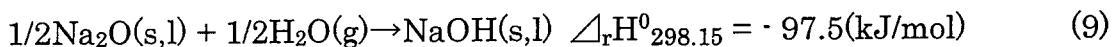
が得られる。(7)式において、大気圧下の空気(21%·O<sub>2</sub>) 霧囲気条件では [P<sub>O<sub>2</sub></sub>]=0.21、3%·O<sub>2</sub>(低酸素濃度条件)では [P<sub>O<sub>2</sub></sub>]=0.03 であるから、K<sub>P1</sub> および K<sub>P2</sub> に前述の MALT-2 の計算結果を用いて計算すると Na<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成割合を求めることができる。各温度での Na<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成割合計算結果を図 1 に示す。ナトリウムの燃焼場である 1200~1300K 付近において 21%·O<sub>2</sub> 霧囲気条件では Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が約 35~45% 生成されるのに対して 3%·O<sub>2</sub> 条件では 18~28% まで低下しており、低酸素霧囲気下においてはより Na<sub>2</sub>O が生成しやすいことが分かる。さらに、別の多相系化学反応平衡解析プログラム BISHOP による計算からも、乾燥・低酸素状態の場合は比較的低温域(500K 近辺)であっても Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は生成せずに Na<sub>2</sub>O 生成支配となることが算出されている<sup>11),12)</sup>。

したがって、窒素ガスによって燃焼を抑制するような低酸素ポテンシャルの燃焼環境においては Na<sub>2</sub>O が生成し、その Na<sub>2</sub>O の一部は大気霧囲気(21%·O<sub>2</sub>)に曝すと次の(8)式にしたがって Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> となり、安定化すると考えられる。



これまでの再着火に関する知見<sup>3),4),5),6),7),8)</sup>によれば、燃焼残渣が樹氷状に成長した場合（酸化物の隙間にナトリウムが微細に分散しているように観察されているもの）がよく再着火していることが判明している。基本的には、燃焼残渣と酸素との接触により(1)、(2)および(8)式の反応熱が原因となって未反応のナトリウムが着火すると考えられるが、そのためには燃焼残渣からの放熱が阻害されるか、もしくは反応熱の蓄積が起こり、ナトリウムが着火するまで温度が上昇しなければならない。(1)、(2)および(8)式の各温度での $\Delta_r G^0_T$  および $\Delta_r H^0_T$  は、共に負（発熱反応）であり、初期の燃焼生成物である Na<sub>2</sub>O の熱伝導率は金属ナトリウムと比較して 2 衍小さいことから、表層のナトリウムおよび Na<sub>2</sub>O の酸化反応が発生し、Na<sub>2</sub>O の部分で局的に温度が上昇しやすい状況が作られていると推定した。

この仮説をもとに再着火の防止策として、その引き金となる燃焼残渣中の金属ナトリウムと Na<sub>2</sub>O を、次の(9)、(10)、および(11)式のように、酸素に対して不活性化することが合理的であると考えた。



## 2. 実験装置と実験方法および実験条件

### 2.1 実験装置

使用した実験装置の概要を図2に示す。実験装置は試験容器、調整ガス供給ライン、および排気ラインから構成される。試験容器は、直径が約100mm、高さが約600mmのステンレス鋼(SUS304)製で、ナトリウム燃焼部が観察できるように直径約90mmの石英ガラス窓を4方向に設けてあり、目視確認できるとともにビデオ撮影も可能である。試験容器中央部にはマイクロヒータを巻いた加熱ブロックを設置し、その上部にSUS304製のナトリウム燃焼皿を配置することによってナトリウムを加熱し、所定の温度とすることができます。また、ナトリウム燃焼部を含めて各部に温度測定用の熱電対(K型、0.75級、シース径1mm)を配置し、各温度データをデータロガーへ記録できる。

調整ガス供給ラインは、高純度の窒素(N<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)の各ボンベ、および湿分(H<sub>2</sub>O)供給装置を接続しており、試験条件に合わせた濃度と流量(5~50L)で供給することができる。また、排気ラインはナトリウム燃焼時に発生するエアロゾルを回収するためのHEPAフィルタへ接続し、酸素濃度、二酸化炭素濃度および露点温度を測定した後、大気放出させる。

### 2.2 実験方法

実験は、「実験準備」、「初期燃焼および燃焼抑制」、「再着火の確認」、「安定化処理」、「安定化の確認」、および「サンプリング」の流れで実施したが、これらには連続ではなく実施できない場合があるので1つの実験条件に対して数回の操作を繰り返した。実験手順のフローを図3に示す。「実験準備」と「初期燃焼および燃焼抑制」はすべての実験に共通であるが、「再着火の確認」において再着火した場合、再着火する燃焼残渣の「サンプリング」を行い、全く同じ条件で作成した燃焼残渣を用いて「安

定化処理」および「安定化の確認」を実施するというステップを踏んだ。以下に各ステップでの実験方法を示す。

(1) 実験準備

試験用ナトリウムは、試験容器内のガス純度および露点温度を確認した後、アルゴン雰囲気としたグローブ付ビニールバックを用いて燃焼皿の上にセットした。このナトリウムは、予め別の高純度アルゴン雰囲気のグローブボックスで秤量しておいたものを用いた。

(2) 初期燃焼および燃焼抑制

約  $20\ell/\text{min}$  流量の窒素供給下でナトリウムを  $600^\circ\text{C}$ まで加熱することにより、ナトリウム表面の微量の酸化物をプール底面に沈降させ、プール表面の純度を高くした。その後、加熱を停止させることにより、ナトリウムを着火条件である  $507^\circ\text{C}$ まで冷却し、約  $20\ell/\text{min}$  流量の空気（酸素濃度 21%で乾燥状態、もしくは絶対湿分濃度が 15000, 30000, 48000vppm）に切替える事によりナトリウムを着火させた。10秒間燃焼させた後、約  $20\ell/\text{min}$  の燃焼抑制ガス（酸素濃度が 1, 3, 9%に調整してある窒素ベースのガス）に切り替え、これを 90 秒間供給することによりナトリウムの燃焼を強制的に停止させ、かつ樹氷状の燃焼残渣を成長させた。その後窒素ガス雰囲気で冷却した。

(3) 再着火の確認

燃焼残渣の温度を約  $50^\circ\text{C}$ に保ち、約  $20\ell/\text{min}$  の窒素ガスから同じ流量の空気（酸素濃度 21%で乾燥状態、もしくは絶対湿分濃度 12000vppm）に切り替えることにより再着火の有無を確認した。

(4) 安定化処理

再着火する燃焼残渣を上記(1)と(2)の方法で作成し、約  $50^\circ\text{C}$ まで冷却した後、安定化ガス（絶対湿分濃度が 6000, 20000, 30000vppm, 二酸化炭素濃度が 2, 4, 8%, 酸

素濃度が 1, 3, 9%, 残り窒素) を供給し、一定時間反応させて安定化処理した。

#### (5) 安定化の確認

再着火の確認と同様に燃焼残渣の温度を約 50°C に保ち、窒素雰囲気から空気雰囲気 (酸素濃度 21% で乾燥状態、もしくは絶対湿分濃度 12000vppm) に切り替えることにより着火の有無を確認した。再着火が見られない場合には、燃焼残渣を加熱し、残っているナトリウムが着火する温度を確認することにより安定化の成否を判断した。

#### (6) サンプリング

サンプリング対象物 (安定化前の燃焼残渣、もしくは安定化物) を高純度窒素ガス中で十分に冷却した後、先に用いたアルゴン雰囲気のグローブ付ビニールバックを用いて回収し、別の高純度アルゴン雰囲気グローブボックス内において、出来る限り各成分が均一になるようにメノウ乳鉢を用いて混合した。混合したサンプルをアルゴン雰囲気に保った X 線回折装置 (XRD) で定性分析とともに、各種化学分析を実施して各成分比を定量した。

### 2.3 実験条件

主な実験条件は以下のとおりであるが、条件が複数あるものはパラメータであり、下線付きの数値を標準ケースとした。実験 Run ごとの実験条件一覧を表 1 に示す。

- ・燃焼皿面積 (内径) 約 2 cm<sup>2</sup> (16mm), 約 8cm<sup>2</sup> (32mm),
- ・燃焼皿深さ 約 8, 16 mm
- ・燃焼皿材質 SUS304
- ・燃焼の形態 プール燃焼
- ・ナトリウム温度 約 507 °C

・ナトリウム量	約 <u>1.2</u> , 2.4, 4.6 g
・初期ナトリウム燃焼時間	約 5, <u>10</u> , 20 秒
・燃焼雰囲気中酸素濃度	21 %
・燃焼雰囲気中湿分濃度	乾燥, 約 15000, 30000, 48000 vppm
・燃焼雰囲気供給流量	約 5, <u>20</u> , 50 ℓ/min
・燃焼抑制ガス中酸素濃度	約 1, <u>3</u> , 9 %
・燃焼抑制ガス通気時間	約 90 秒
・燃焼抑制ガス流量	約 20 ℓ/min
・安定化ガス中 CO <sub>2</sub> 濃度	約 2, <u>4</u> , 8 %
・安定化ガス中湿分濃度	約 <u>6000</u> , 20000, 30000 vppm
・安定化ガス中酸素濃度	約 1, <u>3</u> , 9 %
・安定化処理時間	約 30, <u>180</u> , 450 秒
・安定化ガス流量	約 5, <u>20</u> ℓ/min
・再着火確認雰囲気中湿分濃度	乾燥, 12000, 30000 vppm
・再着火確認燃焼残渣温度	約 30, <u>50</u> °C

### 3. 実験結果

#### 3.1 燃焼残渣の作製と再着火・再燃焼の確認

再着火・再燃焼の発生の有無の結果をまとめたものを表2に示す。

これまでの実験<sup>3),4)</sup>から再着火・再燃焼が生じることが判明している標準的な燃焼残渣( Run-F9-B1)に対して再着火・再燃焼する条件の確認を行った。Run-F9-B1の燃焼残渣生成の連続写真を図4に示す。ナトリウムの燃焼中は、燃焼生成物が燃焼皿のふちの部分に突起状に生成され、その中から新しいナトリウムが染み出して更に燃焼するという繰り返し現象が発生した。ナトリウム燃焼を燃焼抑制ガス(酸素3%,窒素97%)で抑制させると約10秒で燃焼が停止し、純窒素に切り替えてエアロゾルが晴れると、燃焼生成物とナトリウムが細かく入り混じった樹氷状形態をした燃焼残渣が現れた。

再着火確認条件としては、空气中湿分濃度と残渣温度を設定した。湿分濃度は乾燥状態(露点温度-80°C以下)、12000vppm、および48000vppmの3種類、燃焼残渣温度としては30°Cおよび50°Cとした。

乾燥空気に暴露した場合は、燃焼残渣温度30°C( Run-F9-B1-1,7)では2回実施して2回とも再着火せず、残渣温度を50°Cとした場合( Run-F9-B1-3)に再着火した。Run-F9-B1-3ナトリウム燃焼残渣の再着火・再燃焼の写真を図5に示す。燃焼残渣は乾燥空気に暴露開始から約6~7秒後に再着火し、直ちに残りのナトリウムが再燃焼した。

次に、暴露させる空気に約12000vppmの湿分を添加し、燃焼残渣温度を30°Cとして再着火を確認した場合( Run-F9-B1-9)、空気暴露開始の約20秒後に再着火し、乾燥空気と同様にナトリウムが再燃焼した。更に、空気に約42000vppmの湿分を添加した燃焼残渣温度を30°Cとして再着火を確認場合( Run-F9-B1-4)では、空気暴露開始から約30秒後に再着火し、ナトリウムが再燃焼したが、全体に燃え広がる

速度は遅くなった。

これらの結果から、確認時の空気に湿分がある場合の方が低い温度の燃焼残渣でも再着火することが分かった。これはまた、空気に湿分がある場合の方がより再着火しやすいとも言える。ただし、空気暴露開始から再着火するまでの時間は、湿分濃度が高いほど長くなる傾向にある。

再着火する条件で作製した燃焼残渣（Run-F9-B1-4）および再着火後の燃焼生成物をサンプリングし、X線回折（XRD）と化学分析により化学組成を確認した。その結果を表3に示す。樹氷の枝部分ではナトリウムが約50wt%（73mol%）、酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O）が約50wt%（27mol%）、過酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）が1wt%未満であり、燃焼皿に近い根本部分ではナトリウムが約56wt%（77mol%）、酸化ナトリウムが約44wt%（23mol%）、過酸化ナトリウムが1wt%未満であった。このことから、再着火が発生する枝部分でも特別な化学成分は存在せず、また、燃焼皿に付近の樹氷の根本部分と比べてみても特徴的な成分比はなかった。再着火後の燃焼生成物は、酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O）が70wt%（75mol%）、過酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）が30wt%（25mol%）となっており、通常のナトリウムの燃焼生成物と変わらないことも判明した。

### 3.2 初期燃焼条件等の違いによる再着火・再燃焼の有無

ここでは、燃焼皿の初期燃焼条件と燃焼抑制ガス中酸素濃度の違い、および再着火確認空気中の湿分濃度と残渣温度が再着火・再燃焼におよぼす影響を確認した。

#### (1) 燃焼雰囲気中湿分濃度の影響

燃焼残渣作製時の初期燃焼空気は、乾燥状態（露点温度-80°C以下）が標準であるが、湿分濃度が再着火・再燃焼におよぼす影響を確認するために15000vppm（Run-F9-B8-1）、30000vppm（Run-F9-B9-1）、48000vppm（Run-F9-B10-1, -2）

の3ケースの実験を行った。

15000vppm (Run-F9-B8-1) では、再着火確認時の燃焼残渣温度を約 50°C、空気中湿分濃度を約 12000vppm としたが、空気暴露の開始から約 10 秒後に再着火が発生し、再燃焼に至った。ただし、乾燥空気で作製した燃焼残渣（例：Run-F9-B1-3）の再燃焼よりは、マイルドな感じの燃焼で、火炎の広がり方も不均一となり、部分的な燃え残りが見られた。

30000vppm (Run-F9-B9-1) の再着確認火条件は、15000vppm (Run-F9-B8-1) と同様とした。その結果、Run-F9-B8-1 と同様に空気暴露の開始から約 10 秒後に再着火が発生し、再燃焼に至った。火炎の広がり方は 15000vppm の場合 (Run-F9-B8-1) よりも遅くなった。

48000vppm (Run-F9-B10-1) の再着確認火条件も上記 2 ケースと同様としたが、燃焼残渣を 2 分間空気に暴露させても再着火は発生しなかった。未燃焼ナトリウムが残っていることを確かめる意味を含めて、燃焼皿をヒータで加熱したところ、燃焼残渣温度が約 110°C で着火し、ゆっくりと燃焼した。再現性を見るために同様に燃焼残渣を作製し (Run-F9-B10-2)、確認したところ空気暴露開始から約 20 秒後に着火し、再燃焼に至った。再燃焼の広がりは、上記 2 ケースよりも更に遅くなった。

この 3 ケースに共通して、初期燃焼の様相が乾燥空気を用いた場合との違いが 2 点あった。1 点目は、雰囲気を窒素から空気に切替えてから着火に至るまでが遅くなり、乾燥空気よりは火炎が小さかったこと。2 点目は、燃焼残渣の樹氷状の形状がより径方向に大きくなつたことである。標準的な燃焼残渣 (Run-F9-B1-3) これら 3 ケースの燃焼残渣を比較した写真を図 6 に示す。

以上のように初期燃焼空気中の湿分濃度は、初期燃焼の様相と再着火挙動に多少の差を生じさせるものの、30000vppm までの影響は小さく、いったん再着火すれば残存するナトリウムが再燃焼に至ることを確認した。

## (2) 燃焼皿の形状の違いの影響

標準としている燃焼皿の大きさは、ナトリウムプール表面積が約  $2\text{cm}^2$  となるように深さ 8mm、内径 16mm としているが、燃焼皿形状の影響を確認するために他に 2 種類の燃焼皿を用いた。1 つの燃焼皿は内径を変えずに深さを 2 倍の 16mm とした (Run-F9-B1-1, -3, -5)、もう 1 つは深さを変えずに内径を 2 倍の 32mm とした (Run-F9-B1-2, -4, -6)。これらの燃焼皿を用いるにあたっては、ナトリウムプール表面が燃焼皿の縁まで達するように、標準ケースで約 1.2g 用いているナトリウム量を変更した。すなわち、深さを 16mm とした皿ではナトリウム量を 2 倍の約 2.4g とし、内径を 32mm とした皿ではナトリウム量を 4 倍の約 4.8g とした。

燃焼皿の深さを 2 倍にした場合、燃焼残渣の形状は細かい樹氷状にはならず、燃焼残渣が細かい団子状に燃焼皿の縁に生成した。Run-F9-B1-1 の燃焼残渣の写真を図 7 に示す。この燃焼残渣は、再着火確認時の燃焼残渣温度を  $50^\circ\text{C}$  とし、乾燥空気を用いた場合 (Run-F9-B6-1) でも、空气中湿分濃度を 12000vpppm とした場合 (Run-F9-B6-3) でも、両方とも再着火しなかった。同じ条件で作製した燃焼残渣をサンプリング (Run-F9-B1-5) し、分析した結果、燃焼残渣中に未燃焼ナトリウムが約 90wt% (96mol%) 存在していた。

燃焼皿の内径を 2 倍にした場合、燃焼残渣の形状は通常の樹氷状になったが、残渣表面の金属光沢が強くなった。Run-F9-B1-2 の燃焼残渣の写真を図 8 に示す。この燃焼残渣も、乾燥空気を用いた場合 (Run-F9-B6-2) でも、空气中湿分濃度を 12000vpppm とした場合 (Run-F9-B6-4) でも再着火しなかった。同じ条件で作製した燃焼残渣をサンプリング (Run-F9-B1-6) し、分析した結果、Run-F9-B1-5 と同様に燃焼残渣中に未燃焼ナトリウムが約 90wt% (96mol%) 存在していた。

## (3) 燃焼抑制ガス中酸素濃度の影響

ナトリウム燃焼を抑制・停止、樹氷状の燃焼残渣を成長させる目的で、数%の酸

素を含む窒素ガスを燃焼抑制ガスとして用いたが、その酸素濃度の違いが再着火・再燃焼に与える影響を確認した。酸素濃度 1% (Run-F9-B36-1,-2) と酸素濃度 9% (Run-F9-38-1,-2) で燃焼残渣を作製し、標準ケースの酸素濃度 3%濃度の結果と比較した。

燃焼抑制ガス中の酸素濃度を 1%として作製した燃焼残渣の再着火を確認したところ (Run-F9-B36-1)、空気中湿分濃度を 12000vpppm とした場合でも再着火しなかった。同様に作製した燃焼残渣をサンプリングし (Run-F9-B36-2)、分析したところ、ナトリウムが約 75wt% (89mol%) 存在していた。

燃焼抑制ガス中の酸素濃度 9%としたケースでは (Run-F9-B38-1)、燃焼抑制中の火勢が空気中よりも弱まり、部分的な燃焼となったものの、完全には燃焼停止しなく、窒素ガスに切り替えた時点で完全に停止した。このケースで作製した燃焼残渣を、湿分濃度 12000vpppm の空気に暴露させることで再着火確認したところ、残渣温度が約 200°Cまで上昇し、部分的な発煙が見られたが、最終的には再着火しなかった。同様に作製した燃焼残渣をサンプリングし (Run-F9-B38-2)、分析したところ、ナトリウムが約 35wt% (56mol%) しか存在していなかった。

### 3.3 再着火する燃焼残渣の安定化（再着火・再燃焼防止）

安定化（再着火・再燃焼防止）の標準ケースは、再着火と同様に、これまでの実験<sup>3,4)</sup>の経験からその方法を確認しているので、これに「もんじゅ」実機適用を勘案し決定した。ここでは、安定化の標準ケースに関する結果を述べる。

#### (1) 安定化の標準ケースと安定化確認

安定化の標準ケースの条件は、燃焼残渣温度が約 50°C、安定化ガス成分：炭酸ガス(CO<sub>2</sub>) 4%，酸素 (O<sub>2</sub>) 3%，窒素(N<sub>2</sub>) 93%、ガス中湿分濃度 6000vppm、ガス通気時間 180 秒、流量 20ℓ/min とした。

燃焼残渣を標準ケース（例：Run-F9-B1）で作製し、これに対して安定化の標準ケースで安定化した（Run-F9-B7-1, Run-F9-B40, Run-F9-B41）。安定化中の燃焼残渣温度は、反応熱に起因する上昇が見られたが、ピークで75～82°Cに止まった。

Run-F9-B7-1、Run-F9-B40、およびRun-F9-B41の安定化処理時の温度変化を図9に示す。

安定化の確認（再着火の確認）ではまず、安定化後の燃焼残渣を約50°Cとして、乾燥空気（露点温度-80°C以下の空気）に暴露しても再着火・再燃焼しないことを確認（安定化確認）した（Run-F9-B7-1）。安定化後の燃焼残渣温度は、空気に約90秒間暴露させてもほとんど変化しなかった。このため、燃焼皿を加熱する加熱ブロックのヒータをONにして燃焼残渣を加熱したところ、燃焼残渣温度が約220°Cを超えたときに発煙があり、約225°Cで未燃焼ナトリウムに再着火し、約30秒を要して全体的な再燃焼が終了した。

次に、安定化後の燃焼残渣を約50°Cとして、湿分濃度12000vppmの空気に暴露して安定化確認を行った（Run-F9-B40）。安定化後の燃焼残渣は、空気に約90秒間暴露させても再着火せず、温度も数°Cしか上昇しなかった。続けてヒータをONにして燃焼残渣を加熱したところ、燃焼残渣が約260°Cまで上昇したときに再着火し、約50秒を要して全体の再燃焼が終了した。火炎はRun-F9-B7-1よりも小さく、部分的なものとなった。

安定化未処理（Run-F9-B1-8）の燃焼残渣の再着火温度変化と、安定化後（Run-F9-B7-1, Run-F9-B40）の燃焼残渣の再着火温度変化を比較して図10に示す。Run-F9-B1-8では空気に暴露した直後に残渣が温度上昇し、20秒後には再着火して全体が再燃焼するに至ったが、Run-F9-B7-1およびRun-F9-B40では、いずれも加熱して200°Cを超えてから再着火・再燃焼が発生したことから、これをもって安定化が成功したと判断した。

最後に、安定化後の燃焼残渣を約 50°C として、湿分濃度 3000vppm の空気に暴露して安定化確認を行った (Run-F9-B41)。燃焼残渣は、空気暴露開始の約 2 分間で約 30~40°C 上昇したが、再着火しなかったのでヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。加熱途中、高湿分濃度の空気を暴露させた影響で燃焼残渣の一部で潮解が観察された。残渣温度が 260°C を超えたところで、燃焼残渣全体が溶融するよう崩れ落ち、一部は黒色の液状、一部は緑黄色の塊となり、最後まで着火しなかった。

## (2) 初期燃焼湿分濃度条件の違いと安定化処理の関係

初期燃焼条件が標準ケースと違うケースのうち、再着火を確認したケース、すなわち 3.2 項に前述した初期燃焼空気中の湿分濃度変更の条件で作成した燃焼残渣に対して安定化処理を行い、安定化確認（再着火確認）を行った (Run-F9-B8-2, Run-F9-B9-2, Run-F9-B10-3)。安定化の条件は標準ケースとし、安定化確認（再着火確認）の条件は燃焼残渣 50°C、空気湿分 12000vppm とした。

燃焼条件の違いと安定化の成否を表 4 に示す。3 ケースとも安定化中の燃焼残渣ピーク温度は、標準ケースで作製した燃焼残渣と同様に 75~83°C で止まった。安定化確認時の再着火温度は 3 ケースとも 250°C を超えており、安定化は成功した。また、安定化処理に対して、初期燃焼空気中の湿分濃度の影響はほとんどなかった。

## 3.4 安定化処理条件のパラメータサーベイ

安定化処理条件のパラメータは、安定化ガスの、(1)炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)濃度、(2)湿分濃度、(3)酸素(O<sub>2</sub>)濃度、(4)通気時間、(5)流量とし、標準ケースで作製した燃焼残渣を用いて、その影響を確認した。安定化処理条件の違いと安定化の成否を表 5 に示す。

### (1) 炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)濃度の影響

炭酸ガス濃度を、標準ケースの 4%から、2%および 8%へ変え、安定化処理中の残渣温度変化および安定化の成否を確認した。

炭酸ガス濃度を 2%としたケース (Run-F9-B12-1, -2, -3) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は 78~97°C であった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、乾燥空気に暴露させたところ (Run-F9-B12-1)、約 90 秒後でも数°Cだけ残渣温度が上昇しただけで、再着火しかなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。燃焼残渣が約 120°C の時点で再着火し、数秒後、約 130°C に到達した時点で全体に再燃焼した。同様に、安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B12-3)、約 2 分後でも約 10°C の温度上昇があつただけで、再着火しかなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 230°C まで到達した時点で再着火したが直ぐに消え、その数秒後に再着火し、全体に再燃焼した。ナトリウム燃焼は、標準ケースよりも長く継続した。

炭酸ガスを 8%としたケース (Run-F9-B13-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は 77~100°C であった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、乾燥空気に暴露させたところ (Run-F9-B13-1)、約 90 秒後でも残渣温度が数°Cだけ上昇しただけで、再着火しかなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 250°C まで到達した時点で再着火し、直ちに全体に再燃焼した。

## (2) 湿分濃度の影響

安定化ガス中の湿分濃度を、標準ケースの 6000vppm から、20000vppm および 30000vppm とし、安定化処理中の残渣温度変化および安定化の成否を確認した。

湿分濃度を 20000vppm としたケース (Run-F9-B14-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は 86~110°C となった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B14-1)、約 90 秒後でも残渣温度が約 10°Cだけ上昇しただけで、再着火しかなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 300°C で残渣の一部が崩れ始め、約 320°C

で部分的に再着火しては消えることが繰り返され、その後ゆっくりと火点が全体に広がり再燃焼した。

湿分濃度を 30000vppm としたケース (Run-F9-B15-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は約 125°C と他のケースよりも高くなかった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B15-1)、約 90 秒後でも残渣温度が約 10°Cだけ上昇しただけで、再着火しなかつたので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 250°C で残渣の一部が崩れ始め、約 270°C で部分的に再着火しては消えることが繰り返され、その後ゆっくりと火点が全体に広がり再燃焼した。

### (3) 酸素(O<sub>2</sub>)濃度の影響

安定化ガス中の酸素濃度を、標準ケースの 3%から、1%および 9%とし、安定化処理中の残渣温度変化および安定化の成否を確認した。

酸素濃度を 1%としたケース (Run-F9-B16-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は約 80°C となつた。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B16-1)、約 90 秒後でも残渣温度が約 20°C 上昇しただけで、再着火しなかつたので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 250°C で再着火し、ゆっくりと火点が全体に広がり再燃焼した。

酸素濃度を 9%としたケース (Run-F9-B18-1, -2) のうち、Run-F9-B18-1 の安定化処理中のピーク温度は約 180°C となり、処理中に白煙が発生し、一部分に小さな再着火が認められたが再燃焼には至らなかつた。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°C とし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ、約 90 秒後でも残渣温度が約 15°C 上昇しただけで、再着火しなかつたので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 210°C で小さな発煙が発生し、約 230°C で部分的に再着

火してすぐに消えることが繰り返され、部分的な再燃焼で終わった。ちなみに、Run-F9-B18-2 の安定化処理中の残渣のピーク温度は約 70°Cに止まり、発煙も発生しなかった。

#### (4) 安定化ガス通気時間の影響

安定化ガスの通気時間を、標準ケースの 180 秒から、30 秒および 450 秒とし、安定化処理中の残渣温度変化および安定化の成否を確認した。

通気時間を 30 秒としたケース (Run-F9-B19-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は 65~70°Cであった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°Cとし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B19-1)、約 90 秒後でも残渣温度が約 10°C上昇しただけで、再着火しなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 205°Cで再着火し、ゆっくりと火点が全体に広がり再燃焼した。

通気時間を 450 秒としたケース (Run-F9-B22-1, -2) では、安定化処理中の残渣のピーク温度は 95~100°Cであった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°Cとし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B22-1)、約 90 秒後でも残渣温度が数°C上昇しただけで、再着火しなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 230°Cで再着火し、ゆっくりと火点が広がり部分的に再燃焼した。

安定化ガス中の湿分供給時間を初期の 30 秒で停止させ、残りの 150 秒は湿分を除く安定化ガスで安定化処理した場合の影響を確認した (Run-F9-B23-1, -2) ところ、安定化処理中の残渣のピーク温度は 75~100°Cであった。安定化確認時の燃焼残渣温度を 50°Cとし、湿分濃度 12000vppm の空気に暴露させたところ (Run-F9-B23-1)、約 90 秒後でも残渣温度が約 15°C上昇しただけで、再着火しなかったので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約 210°Cで再着

火し、ゆっくりと火点が広がり再燃焼した。

#### (5) 安定化ガス流量の影響

安定化ガスの流量を、標準ケースの  $20\ell/\text{min}$  から  $5\ell/\text{min}$  とし、安定化処理中の残渣温度変化および安定化の成否を確認した (Run-F9-B25-1, -2)。安定化処理中の残渣のピーク温度は  $80\sim100^\circ\text{C}$  であった。安定化確認時の燃焼残渣温度を  $50^\circ\text{C}$  とし、湿分濃度  $12000\text{vppm}$  の空気に暴露させたところ (Run-F9-B22-1)、約 90 秒後でも残渣温度が  $10\text{ 数}^\circ\text{C}$  上昇しただけで、再着火しなかつたので、ヒータを ON にして燃焼残渣を加熱した。残渣温度が約  $318^\circ\text{C}$  で再着火し、ゆっくりと火点が広がり再燃焼した。

#### (6) 炭酸化ナトリウムの存在割合

各ケースにおける安定化後の炭酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の存在割合を表 6 に示す。安定化物の炭酸ナトリウム存在割合は約  $5\sim30\text{wt\%}$  で、通気時間が長いケース (Run-F9-B22-2) および湿分濃度が高いケース (Run-F9-B15-2, Run-F9-B16-2) がより炭酸化され、Run-F9-B22-2 で最も高い約  $30\text{wt\%}$  の炭酸ナトリウムが含まれていた。

## 4. 考 察

### 4.1 再着火する燃焼残渣の特徴と再着火の原因

初期燃焼条件および燃焼抑制条件の違いによる燃焼残渣の再着火の結果は、3.1項および3.2項で述べたとおりだが、表2に示したように再着火する燃焼残渣にはナトリウム存在比に特徴があった。それは、未燃焼のナトリウムが多く存在したケース（ナトリウムが75wt%以上存在：Run-F9-B6-1,-3,-5, Run-F9-B6-2,-4,-6, Run-F9-B36-1,-2）では再着火しなかつたこと、逆に未燃焼ナトリウムが少なくなつたケース（ナトリウムが約35wt%以下：Run-F9-B13-1,-2）でも再着火しなかつたということである。

通常、30～50°Cの金属ナトリウムのブロックを空気に暴露しても瞬時には燃焼が発生しない。これは、ナトリウム金属表面で発生する酸化反応熱が、その内側の金属ナトリウムを伝導、分散してしまうため、着火温度に達しないことがその原因である。これと同様に、未燃焼ナトリウムが多く存在する燃焼残渣では、たとえ樹氷状の形状をしたとしても、表面で発生するナトリウム酸化反応熱が熱伝導で分散てしまい、再着火する程の温度上昇が発生しないと推測される。したがって、燃焼皿の形状を変更したRun-F9-B6では、増やした分のナトリウムを約50wt%前後まで燃焼させると、再着火・再燃焼を発生する燃焼残渣となることが考えられる。

未燃焼ナトリウムが少なくなった場合は、表面のナトリウムの酸化反応が熱発生しても、その内側から表面へ毛細管現象により染み出してくるナトリウムの量が少なく、再着火に至るまでの温度上昇が得られないか、もしくは燃焼する分のナトリウムが消費されてしまっていることが考えられる。また、通常、酸化ナトリウムを空気に暴露しても、瞬時には発熱や着火は発生しないため、燃焼残渣の再着火原因とは考え難い。

ただし、Run-F9-B10の未燃焼ナトリウム割合は約30wt%であったにも係わらず

再着火したことに関しては、次のようなことが考えられる。すなわち、同じ条件で作製した燃焼残渣において Run-F9-B10-1 は再着火せずに、Run-F9-B10-2 は再着火したことから、燃焼雰囲気中の高濃度湿分が燃焼残渣冷却中の燃焼残渣に影響する場合があると考えられる。ちなみに、サンプリングを行った Run-F9-B10-4 では、この湿分影響があったと推測される。

燃焼残渣が再着火する程の温度上昇を招く原因としては、表面で発生するナトリウム酸化反応熱を分散させない役目を果たす熱伝導率の低い物質による保温効果が考えられる。再着火・再燃焼した燃焼残渣においては、未燃焼ナトリウムと酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) が等量に近い質量割合で微細に混合されていた。酸化ナトリウムの熱伝導率はナトリウムのそれよりも 2 枠低いことから、ナトリウム酸化反応熱を分散させない保温効果がある。これが原因で残渣の温度上昇が起こり、内部のナトリウムが溶融し、毛細管現象で表面に染み出し、再び酸化反応を起こし、更なる温度上昇を招き、遂にはナトリウムが着火すると推測される。

なお、再着火する燃焼残渣に過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) が極端に少なかったことは、初期のナトリウム燃焼中に生成したものの、燃焼停止・冷却の期間に過剰に存在するナトリウムに還元されたと考えられる。

以上のことから、30~50°C という常温の範囲で再着火・再燃焼する原因是、燃焼残渣中に未燃焼のナトリウムが約 40 ~60wt% 程度存在し、その一部が表面に露出している状態で、かつその内側には熱伝導率の小さい酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 等の燃焼生成物が存在している物理的形状であると推測される。

#### 4.2 燃焼残渣安定化について

再着火する燃焼残渣の安定化および安定化処理条件のパラメータサーベイの結果は 3.3 項および 3.4 項で述べたとおりであるが、酸素濃度を 9% としたケース

(Run-F9-B18-1) 以外の安定化においては、今回の設定範囲内ではほぼ成功したと言える。安定化処理中の酸素濃度を 9%とした場合は、4.1 項で考察したような表面での酸化反応熱が発生したと考えられる。

燃焼残渣の炭酸化を進めるためには、長い時間処理を行うか、添加する湿分濃度を高くする方法が有効である。ただし、湿分濃度を上昇させると、安定化時の残渣温度の上昇も上昇し、さらに 1.3 項の(10)式に示したように水素 ( $H_2$ ) 発生の要因となることから、施設の安全上好ましい方法ではないと考えられる。

炭酸ナトリウム存在割合が約 5wt% のケース (Run-F9-B19:  $CO_2$  濃度 2%) では、乾燥空気への暴露では比較的低い 120°C 程度で再着火したが、湿分濃度 12000vppm の空気へ暴露させた際の安定化確認時の傾向（再着火温度：235°C）は他のケースと大きく変わらなかった。このことから、燃焼残渣の表面に露出しているナトリウムを酸素に対して不活性化させるだけでも再着火・再燃焼が防止できると考えられる。

実際の事故時に本方法を用いて安定化させる場合、燃焼残渣温度は 50°C 以下、安定化ガス成分は炭酸ガス( $CO_2$ ) が 4%、窒素( $N_2$ ) が 96%、安定化ガス中の湿分濃度を 6000vppm 程度とし、酸素濃度を 3% 程度に抑えてあまり上昇しないように保つことが必要であろう。安定化ガスの通気流量と通気時間は、ナトリウム燃焼残渣の表面積と装置スペックから導き出す必要があるが、今回の安定化実験の標準ケース (Run-F9-B7, Run-F9-B40, Run-F9-B41) を参考に、供給ガス量と面積比から算出する方法で可能であると考える。

## 5. おわりに

本研究においては、1g オーダのナトリウムを用い、複数のケースで製作したナトリウム燃焼残渣の再着火・再燃焼の様相の観察、および再着火する燃焼残渣に対する安定化を行い、化学分析の結果と合わせて次のような結論を得ることができた。

- (1) 再着火・再燃焼を起こすナトリウム燃焼残渣には、未燃焼のナトリウムが約 40 ~ 70wt%程度存在し、その一部が表面に露出しており、その内側には熱伝導率の低い酸化ナトリウムが存在する。
- (2) ナトリウム燃焼残渣中の未燃焼ナトリウム割合が約 40 ~ 70wt%を外れると、再着火し難くなり、特に割合が大きくなる場合 ( $\geq 75\text{wt}\%$ ) には再着火しなくなる。
- (3) 安定化処理の際には、処理中の再着火を防止するために酸素濃度を 3%程度に抑える必要がある。また、同様に湿分濃度も水素発生と残渣温度上昇の観点から、6000vppm (露点温度 : 0°C) 程度に抑える必要がある。
- (4) 再着火・再燃焼を防止するための安定化処理では、表面の炭酸化だけでも効果はあるが、より効果を高めるためには、長い時間反応させるほうがよく、より炭酸化が進行する。

今後更に、これらの結果を基に、kg オーダの実験において安定化方法の確証を行う必要があるが、本研究の目的とした、「燃焼残渣再着火の様相の観察」および「再着火・再燃焼を防止する観点からの安定化に関するパラメータ影響の把握」を達成することができた。

## 6. 謝 辞

本研究の実験を実施するにあたり、原子力技術株式会社の加藤一憲氏、東興機械工業株式会社の高橋正義氏、同社の小泉公亮氏に多大な協力を頂いたことを感謝します。

## 7. 参考文献

- 1) 茂垣勝巳, 他, 「高速増殖原型炉「もんじゅ」のナトリウム漏洩対策」, サイクル機構技報 No. 6 (2000).
- 2) Hilliard, R. K., Muhlestein, L. D., "Sodium Fire Control by Space Isolation with Nitrogen Flooding - FFTF Proof Test F2," HEDL-TME 74-34 (1974).
- 3) 廖 赤虹, 鶴田 俊, 斎藤 直, 「窒素消火したナトリウム固体残渣の着火挙動」, 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, D344 (1999) .
- 4) 大野修司, 石川浩康, 宮原信哉, 荒 邦章, 「ナトリウム再着火挙動に関する実験研究」, 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, D342 (1999) .
- 5) 大野修司, 石川浩康, 宮原信哉, 他, 「ナトリウム再着火挙動実験」JNC TN9400 99-081 (1999) .
- 6) 廖 赤虹, 鶴田 俊, 斎藤 直, 「ナトリウム酸化生成物の反応性と含有の過酸化物の割合」, 第 38 回燃焼シンポジウム講演論文集, C111 (2000) .
- 7) 鶴田 俊, 廖 赤虹, 斎藤 直, 「ナトリウム酸化物と溶融ナトリウムの反応」, 第 38 回燃焼シンポジウム講演論文集, C112 (2000) .
- 8) 斎藤 直, 鶴田 俊, 廖 赤虹, 「ナトリウム火災対策としての窒素消火と課題」, 第 38 回燃焼シンポジウム講演論文集, P1B16 (2000) .
- 8) 田所 裕, 吉田英一, 「湿り空気および湿り炭酸ガス環境における金属ナトリウムの反応進展速度評価 一ナトリウム冷却材安定化処理技術開発のための基礎試験一」, JNC TN9400 99-085 (1999) .
- 10) 内山尚基, 高井俊英, 宮原信哉, 三宅 収, 他, 「もんじゅナトリウム漏えい事故の原因究明 一ナトリウム漏えい燃焼実験-II-」, PNC TN9410 97-051 (1997) .
- 11) 日本熱測定学会、熱力学データベース作業グループ, 「パソコン用熱力学データベース MALT-2」, 化学技術社, (1992) .
- 12) 岡野 靖, 山口 章, 「ナトリウム液滴落下・燃焼実験の直接数値シミュレーション」, 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, D334 (1999) .
- 13) 岡野 靖, 「ナトリウム化学反応平衡解析手法の開発 一Gibbs 自由エネルギー極小化法に基づく Na-O-H 系化学反応平衡解析プログラム (BISHOP) の開発と検証一」, JNC TN9400 99-071 (1999)

表1 実験条件一覧

Run No.	初期燃焼の条件				燃焼皿		燃焼抑制ガス ( $N_2^+$ -入)			安定化処理ガス ( $N_2$ ベース)						再着火確認		備 考	
	$O_2$ 濃度 (%)	湿分濃度 (vppm)	流 量 (L/min)	燃 焼 時 間 (秒)	深さ (mm)	直 径 (mm)	$O_2$ 濃度 (%)	流 量 (L/min)	通 気 時 間 (秒)	湿分濃度 (vppm)	湿分通気時間 (秒)	$CO_2$ 濃度 (%)	$CO_2$ 通気時間 (秒)	$O_2$ 濃度 (%)	流 量 (L/min)	湿分濃度 (vppm)	温 度 (°C)		
F9-B1	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	乾燥	30	再着火確認(未着火)
	7	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	乾燥	30	再着火確認(未着火)
	3	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	乾燥	50	再着火確認
	8	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	30	再着火確認
	9	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	42000	30	再着火確認
	4	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
F9-B7	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	乾燥	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B40		21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	12000	50	安定化確認
F9-B41		21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	30000	50	安定化確認
F9-B6	1	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	乾燥	50	再着火確認(未着火)
	2	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	-	-	-	-	-	-	乾燥	50	再着火確認(未着火)
	3	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認(未着火)
	4	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認(未着火)
	5	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
	6	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
F9-B36	1	21	乾燥	20	10	8	16	1	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認(未着火)
	2	21	乾燥	20	10	8	16	1	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
F9-B38	1	21	乾燥	20	10	8	16	9	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認(未着火)
	2	21	乾燥	20	10	8	16	9	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
F9-B8	1	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認
	2	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	12000	50	安定化確認
	3	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
	4	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B9	1	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認
	2	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	12000	50	安定化確認
	3	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
	4	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B10	1	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認(未着火)
	2	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	12000	50	再着火確認
	3	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	12000	50	安定化確認
	4	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	サンプリング
	5	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B12	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	2	180	3	20	乾燥	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	2	180	3	20	-	-	サンプリング
	3	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	2	180	3	20	12000	50	安定化確認
F9-B13	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	8	180	3	20	乾燥	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	8	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B14	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	20000	180	4	180	3	20	12000	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	20000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B15	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	30000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	30000	180	4	180	3	20	-	-	サンプリング
F9-B16	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	1	20	12000	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	1	20	-	-	サンプリング
F9-B18	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	9	20	12000	50	安定化確認
	2	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	6000	180	4	180	9	20	-	-	サンプリング
F9-B19	1	21	乾燥	20	10	8													

表2 燃焼残渣作製条件と再着火確認の結果

Run No.	初期燃焼の条件				燃焼皿			燃焼抑制ガス(N <sub>2</sub> ベース)		再着火確認		結果	
	O <sub>2</sub> (%)	湿分濃度(vppm)	流量(L/min)	燃焼時間(秒)	直径(mm)	深さ(mm)	O <sub>2</sub> (%)	流 量(L/min)	通気時間(秒)	湿分濃度(vppm)	温度(°C)	再着火確認	Na存在割合[wt%/(mol%)]
F9-B1	1	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	乾燥	30	未着火
	7	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	乾燥	30	未着火
	3	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	乾燥	50	再着火
	8	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	12000	30	再着火
	9	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	42000	30	再着火
	4	21	乾燥	20	10	8	16	3	20	90	—	—	約50(73)
F9-B6	1	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	乾燥	50	未着火
	2	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	乾燥	50	未着火
	3	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	12000	50	未着火
	4	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	12000	50	未着火
	5	21	乾燥	20	10	16	16	3	20	90	—	—	約90(96)
	6	21	乾燥	20	10	8	32	3	20	90	—	—	約90(96)
F9-B36	1	21	乾燥	20	10	8	16	1	20	90	12000	50	未着火
	2	21	乾燥	20	10	8	16	1	20	90	—	—	約75(89)
F9-B38	1	21	乾燥	20	10	8	16	9	20	90	12000	50	未着火
	2	21	乾燥	20	10	8	16	9	20	90	—	—	約35(56)
F9-B8	1	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	12000	50	再着火
	3	21	15000	20	10	8	16	3	20	90	—	—	約60(76)
F9-B9	1	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	12000	50	再着火
	3	21	30000	20	10	8	16	3	20	90	—	—	約40(61)
F9-B10	1	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	12000	50	未着火
	2	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	12000	50	再着火
	4	21	48000	20	10	8	16	3	20	90	—	—	約35(56)

表3 再着火する燃焼残渣の再着火前後の化学成分

成分	再着火前		再着火後
	樹氷の枝部分	樹氷の根本部分	
Na	50wt% (73mol%)	56wt% (77mol%)	0wt%
Na <sub>2</sub> O	50wt% (27mol%)	44wt% (23mol%)	70wt% (75mol%)
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>1wt% ( $\doteq 0$ )	>1wt% ( $\doteq 0$ )	30wt% (25mol%)

表 4 初期燃焼条件の違いと安定化の成否

Run No.	初期燃焼の条件			安定化処理ガス (N <sub>2</sub> ベース)					再着火確認
	O <sub>2</sub> 濃度 (%)	湿分濃度 (vppm)	流量 (L/min)	燃焼時間 (秒)	湿分濃度 (vppm)	CO <sub>2</sub> 通気時間 (秒)	CO <sub>2</sub> 濃度 (%)	流量 (L/min)	
F9-B7-1	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
F9-B40	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
F9-B41	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
F9-B8-2	21	15000	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
F9-B9-2	21	30000	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
F9-B10-3	21	48000	20	10	6000	180	4	180	「安定化成功」
									安定化の成否に関する結果
									温度 (°C)

表 5 安定化処理条件と安定化の成否

Run No.	安定化処理ガス・(N <sub>2</sub> ベース)					再着火確認 温度 (°C)	安定化の成否に関する結果
	湿分濃度 (vppm)	湿分通気 時間(秒)	CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> 通気 時間(秒)	O <sub>2</sub> (%)		
F9-B7-1	6000	180	4	180	3	20	乾燥 50 「安定化成功」 「安定化確認時再着火温度：224°C」
F9-B40	6000	180	4	180	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：270°C」
F9-B41	6000	180	4	180	3	20	30000 50 「安定化確認時再着火温度：236°C」 「安定化成功」
F9-B12	1	6000	180	2	180	3	20 乾燥 50 「安定化確認時再着火温度：120°C」 「安定化成功」 (再着火温度が低下)
	3	6000	180	2	180	3	20 12000 50 「安定化確認時再着火温度：235°C」 「安定化成功」
F9-B13-1	6000	180	8	180	3	20	乾燥 50 「安定化確認時再着火温度：250°C」 「安定化成功」
F9-B14-1	<b>20000</b>	180	4	180	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：322°C」 「安定化成功」
F9-B15-1	<b>30000</b>	180	4	180	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：257°C」 「安定化成功」
F9-B16-1	6000	180	4	180	1	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：247°C」 「安定化成功」
F9-B18-1	6000	180	4	180	9	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：228°C」 「安定化成功」(発煙があり不安定となる)
F9-B19-1	6000	<b>30</b>	4	<b>30</b>	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：209°C」 「安定化成功」
F9-B22-1	6000	<b>450</b>	4	<b>450</b>	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：230°C」 「安定化成功」
F9-B23-1	6000	<b>30</b>	4	<b>180</b>	3	20	12000 50 「安定化確認時再着火温度：210°C」 「安定化成功」
F9-B25-1	6000	180	4	180	3	<b>5</b>	12000 50 「安定化確認時再着火温度：318°C」 「安定化成功」

表 6 安定化後の炭酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の存在割合

Run No.	初期燃焼の条件			安定化処理ガス ( $\text{N}_2$ ベース)				安定化後の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の存在割合 (wt%)			
	$\text{O}_2$ (%)	湿分濃度 (vppm)	流量 (L/min)	燃焼時間 (秒)	湿分濃度 (vppm)	燃焼時間 (秒)	$\text{CO}_2$ 通気 時間(秒)	$\text{O}_2$ (%)			
F9-B7-2	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	3	20	9.4
F9-B8-4	21	15000	20	10	6000	180	4	180	3	20	6.8
F9-B9-4	21	30000	20	10	6000	180	4	180	3	20	5.5
F9-B10-5	21	48000	20	10	6000	180	4	180	3	20	7.2
F9-B12-2	21	乾燥	20	10	6000	180	2	180	3	20	6.3
F9-B13-2	21	乾燥	20	10	6000	180	8	180	3	20	10.6
F9-B14-2	21	乾燥	20	10	20000	180	4	180	3	20	23.8
F9-B15-2	21	乾燥	20	10	30000	180	4	180	3	20	18.0
F9-B16-2	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	1	20	8.0
F9-B18-2	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	9	20	7.5
F9-B19-2	21	乾燥	20	10	6000	30	4	30	3	20	7.2
F9-B22-2	21	乾燥	20	10	6000	450	4	450	3	20	28.8
F9-B23-2	21	乾燥	20	10	6000	30	4	180	3	20	4.6
F9-B25-2	21	乾燥	20	10	6000	180	4	180	3	5	12.4

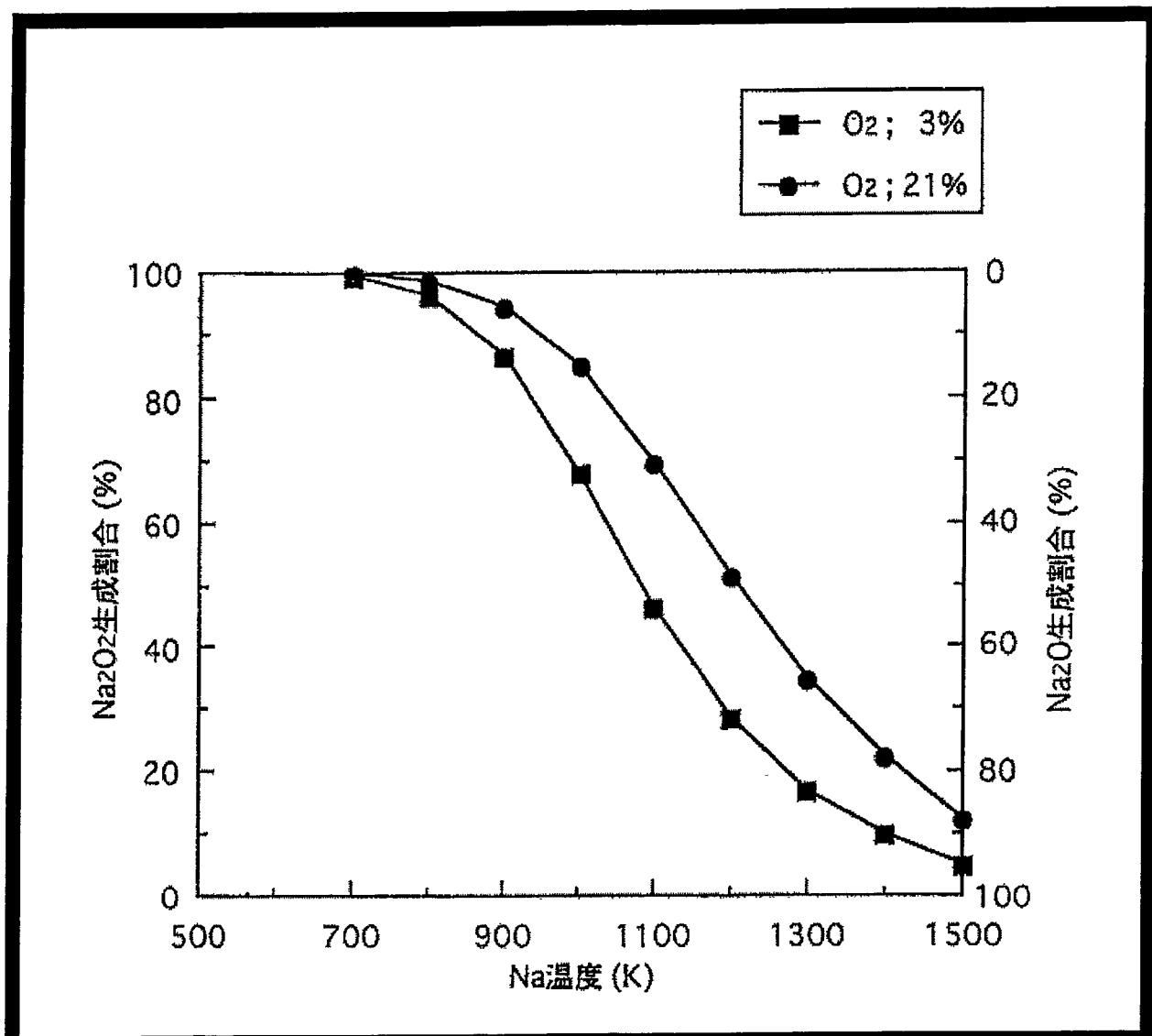


図1 ナトリウムと酸素の反応に伴う $\text{Na}_2\text{O}_2$ と $\text{Na}_2\text{O}$ の組成割合

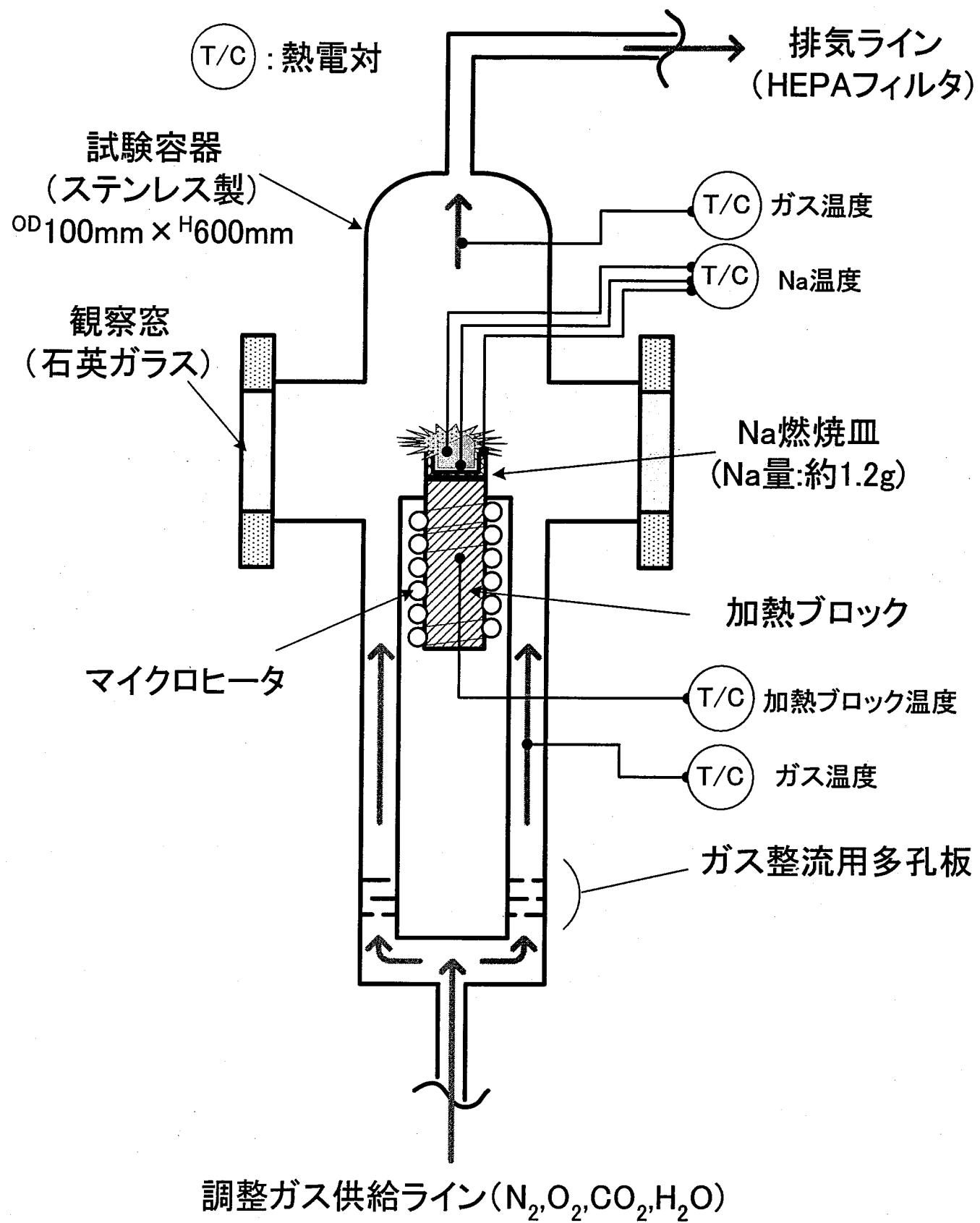


図2 実験装置の概要

## 安定化後のサンプリング

## 安定化の確認

## 残渣のサンプリング

## 再着火の確認

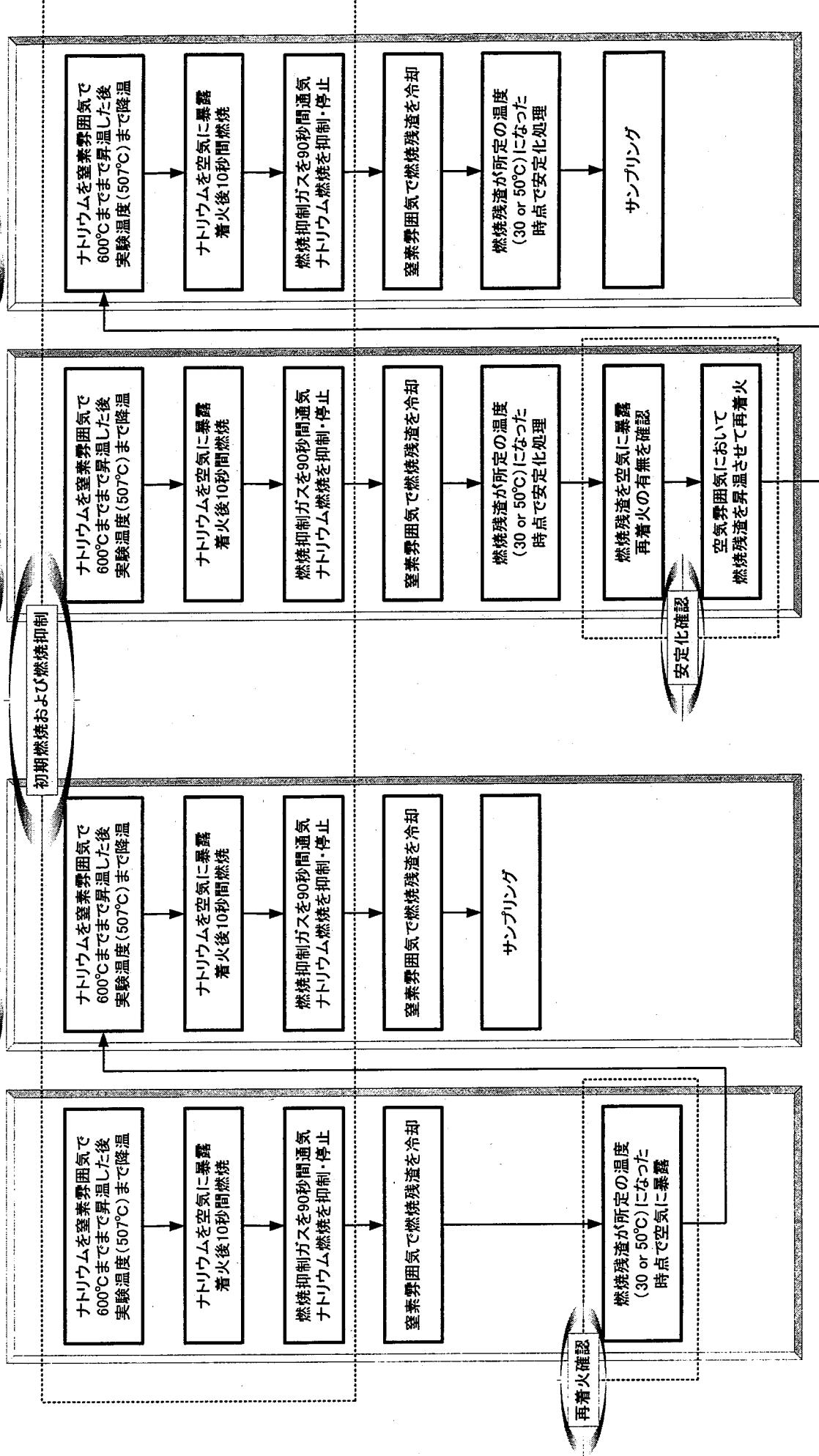


図3 実験手順フロー



図4 燃焼残渣生成の連続写真

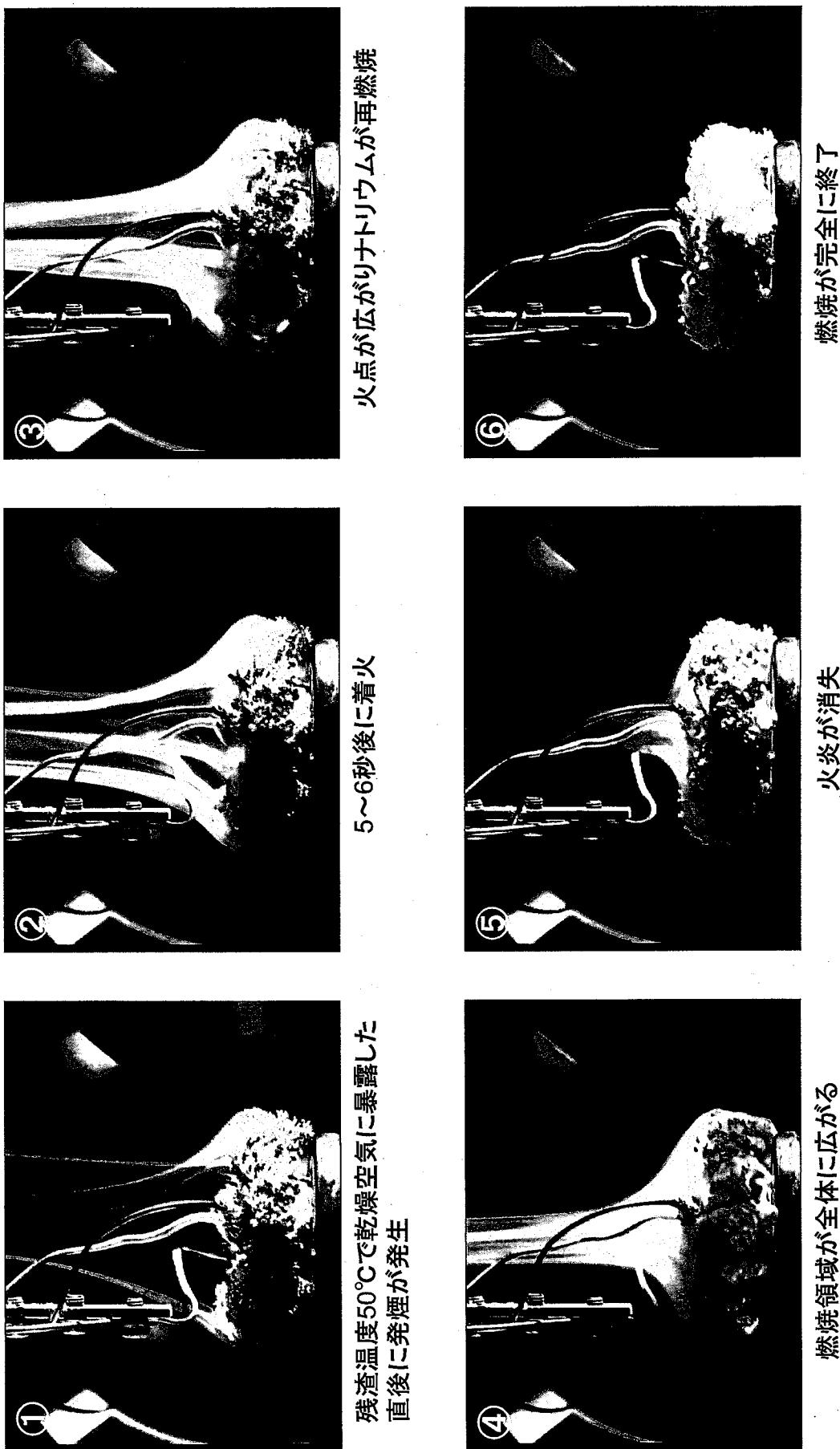
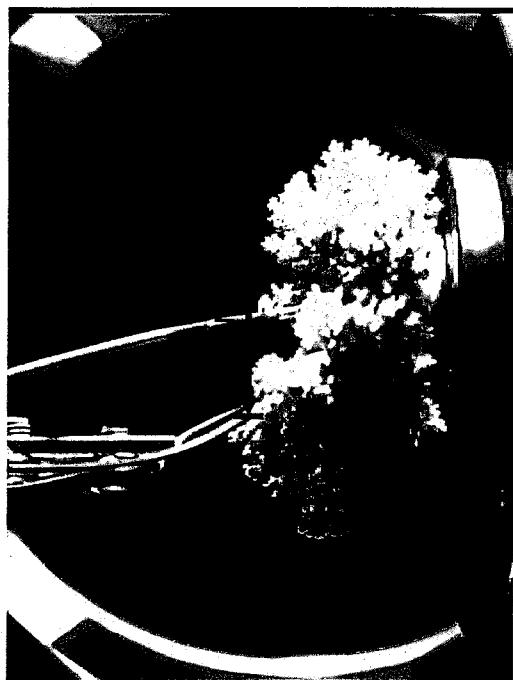


図5 ナトリウム燃焼残渣の再着火・再燃焼の様子



乾燥空気で生じた燃焼残渣



15000vppm湿分添加空気で生じた燃焼残渣



30000vppm湿分添加空気で生じた燃焼残渣



48000vppm湿分添加空気で生じた燃焼残渣

図6 燃焼空気中湿分濃度の燃焼残渣形状への影響



図7 深さが2倍(16mm)の燃焼皿で作製した燃焼残渣



図8 直径が2倍(32mm)の燃焼皿で作製した燃焼残渣

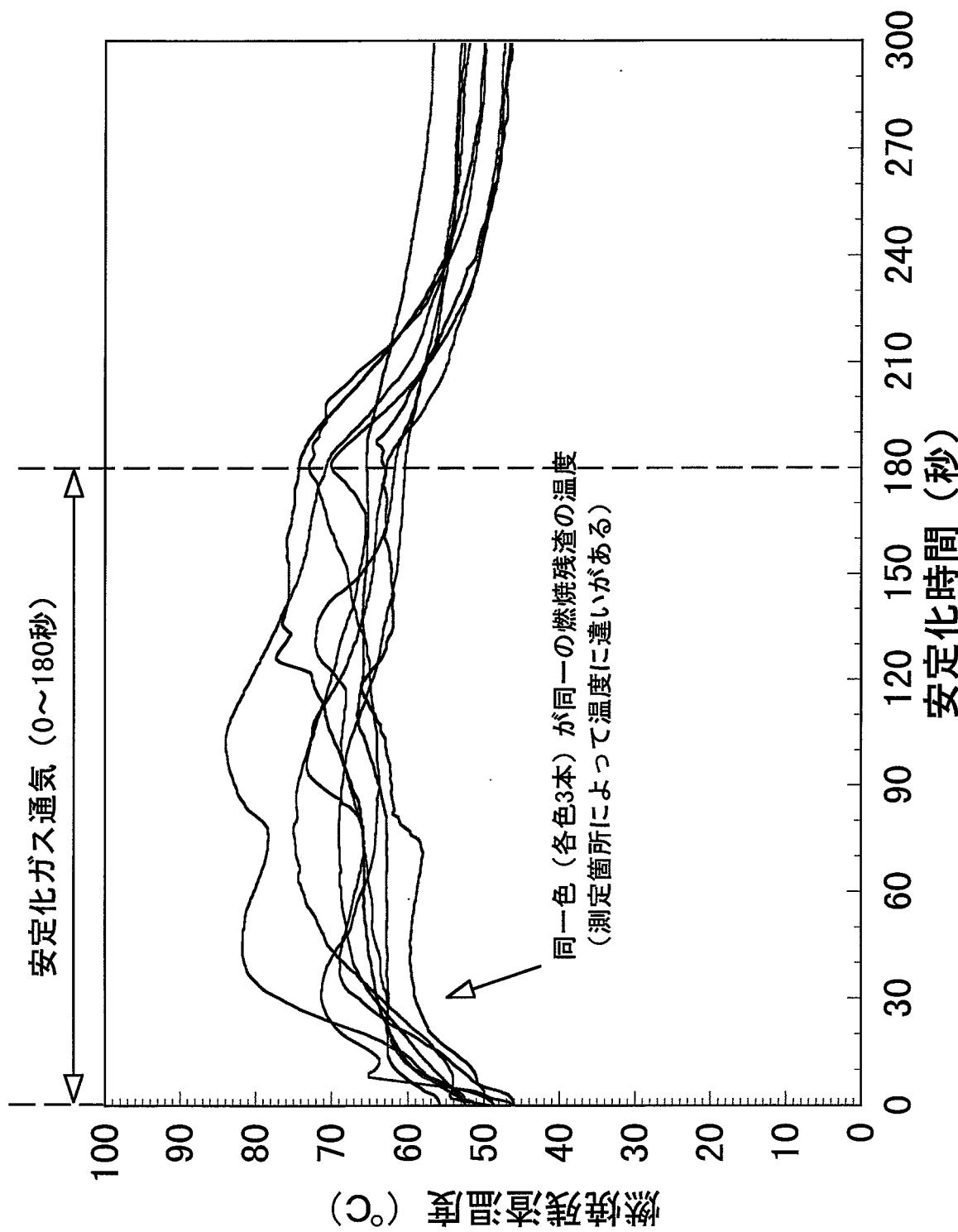


図9 安定化処理(標準ケース)時の燃焼残渣温度変化(3ケース)

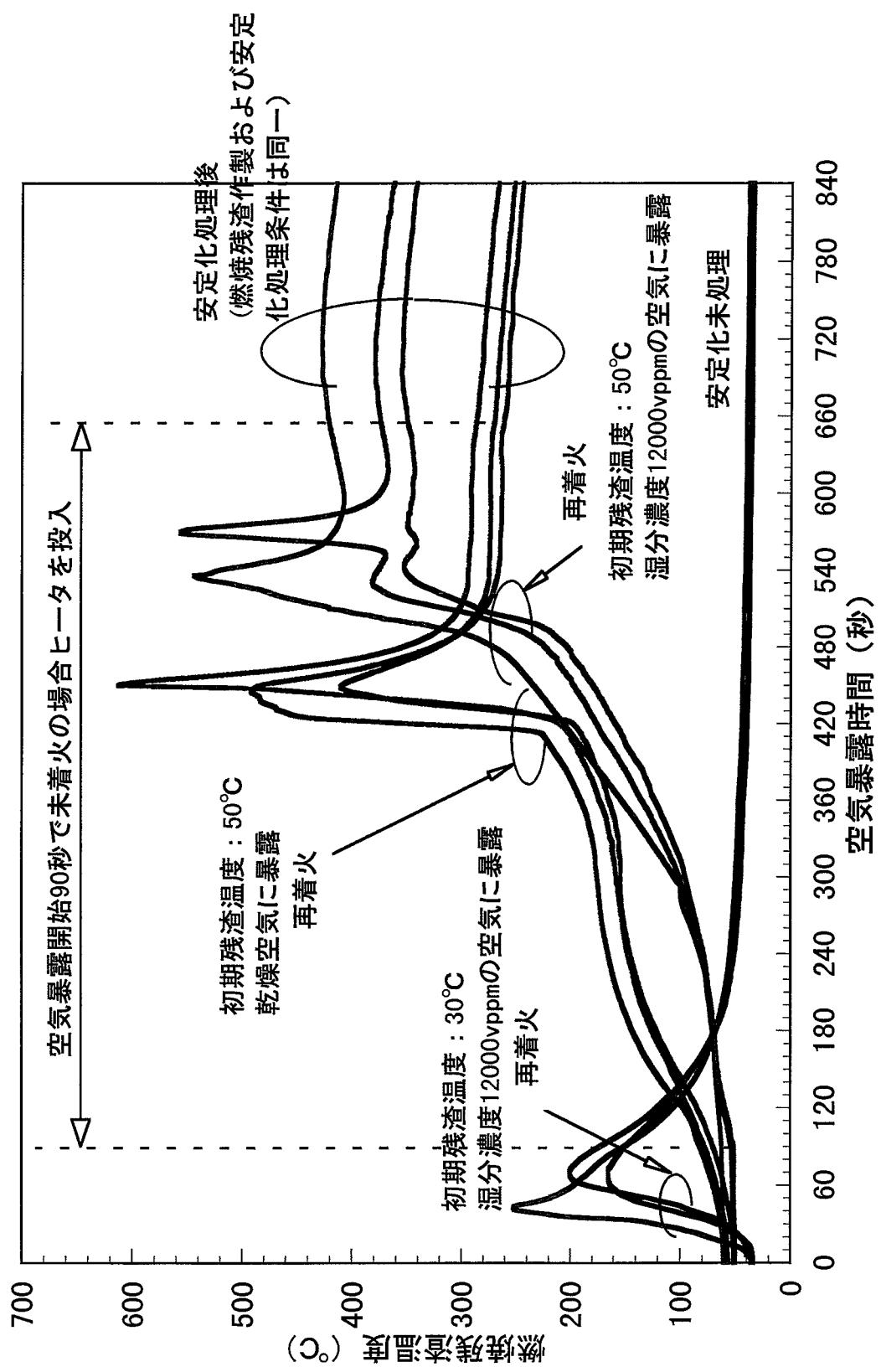


図10 安定化未処理の燃焼残渣と安定化処理後の燃焼残渣の再着火挙動