

静止ナトリウム液滴燃焼実験の解析と
着火過程に関する考察
(研究報告)

1999年11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。

〒319-1194 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 Sections,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49, Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-Ken, 319-1194,

Japan

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

1999

静止ナトリウム液滴燃焼実験の解析と 着火過程に関する考察

(研究報告)

山口 彰¹、田嶋 雄次²

要旨

高速炉のナトリウム燃焼安全評価プログラム SPHINCS (Sodium fire Phenomena IN multi-Cell System)は多室により構成される原子力施設内の燃焼と物質やエネルギーの移流・拡散を解く手法である。SPHINCS のスプレイ燃焼モデル検証と、液滴の着火現象と着火限界について考察することを本研究の目的とする。

SPHINCS のスプレイ燃焼のモデルに従えば、液滴温度が高いほど、また液滴径が小さいほど着火しやすい。一方、液滴径と初期温度をパラメータとした静止液滴の着火実験によれば、250℃のときにはいずれの液滴径でも着火せず、350℃のときには全ての直径の液滴が着火した。ところが、300℃ではもっとも小さい直径 2mm の液滴は着火せず、3.7mm と 4.5mm の液滴は着火した。この現象は既存のモデルでは説明できない。

上記のナトリウム液滴の着火現象を解析するために、本研究では表面反応のモデルを提案した。そのモデルを用いて静止液滴の燃焼実験を解析し、着火現象に着目して液滴燃焼と表面反応のモデルの妥当性について考察した。その結果、液滴の初期温度と自発着火限界や着火遅れ時間の関係、水蒸気の影響などに関する実験結果を再現できることを示した。本解析により液滴の着火に至る過程が説明され、モデルの妥当性が概ね確認されたと言える。

高速炉の安全評価の観点からは、単一液滴の着火過程、燃焼量評価、スプレイ燃焼影響の評価に至るまで、これまでの研究により SPHINCS のスプレイ燃焼モデルの検証はなされた。現象論的には、表面反応速度定数の測定、液滴の着火温度と燃焼速度に及ぼす周囲雰囲気の影響の検証データ取得が望まれ、それにより解析コード群の定量的な精度評価と安全解析の確度を示すことが可能になると考えられる。さらに、スプレイ燃焼については現状の評価が燃焼量を過大に評価すると考えられ、液滴群の直径分布関数の妥当性評価、複数液滴が燃焼するときの相互作用の評価方法の確立が研究課題である。

¹ 大洗工学センター 熱流体技術開発グループ

² ENO 数理解析リサーチ

November, 1999

Numerical Simulation of a Liquid Droplet Combustion Experiment Focusing on Ignition Process

Akira Yamaguchi¹ and Yuji Tajima²

Abstract

SPHINCS (Sodium Fire Phenomenology IN multi-Cell System) computer program has been developed for the safety analysis of sodium fire accident in a Fast Breeder Reactor. The program can deal with spray combustion and pool surface combustion. In this report the authors investigate a single droplet combustion phenomena focusing on an ignition process.

The spray combustion model of SPHINCS is as follows. The liquid droplet-burning rate after ignition is based on the D-square law and a diffusion flame assumption. Before the droplet is ignited, the burning rate is evaluated by mass flux of oxidizer gases. Forced convection effect that skews the sphere shape of the flame zone surrounding a droplet is taken into consideration. It enhances the burning rate. The chemical equilibrium theory is used to determine the resultant fraction of reaction products of Na-O₂-H₂O system. It is noted that users have to give an ignition temperature based on empirical evidences.

According to this model, it is obvious that a smaller liquid droplet with higher initial temperature tends to burn more easily. What is observed in a recent experiment is that the smallest liquid droplet (2mm diameter) did not ignited of itself and larger droplets (3.7mm and 4.5mm diameter) burnt at 300 °C initial temperature. The current model for liquid droplet combustion cannot predict the experimental results.

Therefore, in the present study, a surface reaction model has been developed to predict the ignition process. The model has been used to analyze a combustion experiment of a stationary liquid droplet. The authors investigate the validity of the physical modeling of the liquid droplet combustion and surface reaction. It has been found, as the results, that the

¹ O-arai Engineering Center, , Thermalhydraulic Research Group

² ENO Suri Kaiseki Research

model can predict the influence of the initial temperature on the temperature lower limit for spontaneous ignition and ignition delay time. Also investigated is the influence of the moisture on the ignition phenomena. From the present study, it has been found that the present model explains the physical process concerning the ignition and the validity of the ignition process.

Future works are also pointed out as follows: 1) evaluation of pre-ignition phenomena and reaction rate; 2) the influence of the atmospheric condition on the ignition temperature; and 3) the droplet size distribution and interaction of adjacent droplets combustion.

目次

1. 序論	1
2. ナトリウム液滴燃焼モデル	4
2.1. 液滴の燃焼量評価	4
2.2. 液滴の表面反応量評価	5
2.3. 液滴の熱伝達	6
3. 表面反応モデル	9
3.1. 表面反応現象の特徴	9
3.1.1. 北川等の実験	9
3.1.2. 湯浅の実験	10
3.1.3. 廖らの実験	11
3.1.4. 宮原、高橋らの実験	11
3.1.5. 佐藤の実験	12
3.2. 表面反応モデル	12
3.3. 等価反応速度係数	14
3.4. 非定常等価反応速度	15
3.4.1. プール表面における反応	16
3.4.2. 液滴表面反応	18
3.5. 反応速度	20
3.6. 表面反応の影響	20
4. 静止液滴燃焼実験の解析	30
4.1. 実験の概要	30
4.2. 解析結果と考察	30
4.2.1. 解析条件	30
4.2.2. 解析結果	31
4.3. 考察	33
4.3.1. 反応生成物被膜の形成について	33
4.3.2. 自発着火温度について	34

4.3.3. 着火温度について	34
4.3.4. まとめ	34
5. 結論	42
6. 参考文献	43

図表リスト

表 4-1	液滴燃焼実験と解析の比較.....	36
図 2-1	スプレイ燃焼の概念図.....	8
図 2-2	液滴の燃焼モード.....	8
図 3-1	ナトリウム温度の経時変化（北川等より引用）.....	23
図 3-2	ナトリウムと発火温度と着火待ち時間の関係（北川等のデータによる）	24
図 3-3	低水蒸気濃度での試料温度と発光強度の時間変化（湯浅より引用）	25
図 3-4	高水蒸気濃度での試料温度と発光強度の時間変化（湯浅より引用）	25
図 3-5	遷移温度と着火温度（湯浅の論文より引用）.....	26
図 3-6	発熱速度（湯浅の論文より引用）.....	27
図 3-7	ナトリウム液滴の着火過程と時間経過.....	28
図 3-8	表面温度と燃焼率の関係[25].....	29
図 3-9	燃料表面における酸化剤濃度と濃度境界層厚さ.....	29
図 4-1	液滴温度の時間変化（初期温度 250°C）.....	37
図 4-2	液滴温度の時間変化（初期温度 350°C）.....	38
図 4-3	液滴温度の時間変化（初期温度 300°C）.....	39
図 4-4	反応速度と拡散速度の比較.....	40
図 4-5	初期液滴径と液滴最高温度の関係.....	41

変数リスト

A	頻度因子、
B	トランスファー数
C	酸素濃度
C_f	液滴燃焼率の強制対流効果に関する実験定数
C_p	混合ガスの比熱
d	反応生成物被膜の厚さ
D	液滴の直径
\hat{D}	反応生成物被膜内部の拡散係数
D_d	酸素の拡散係数
D_i	初期の液滴直径
E	活性化エネルギー
H_c	燃焼発熱量
h	物質伝達率
\tilde{h}	実効的な物質伝達率
h_Q	熱伝達率
\tilde{h}_Q	実効的な熱伝達率
h_{fg}	ナトリウムの蒸発潜熱
i	化学量論比 (酸素質量対ナトリウム質量)
K	蒸発係数
k	表面反応速度係数
k^*	実効的な反応速度係数
L	代表長さ
\dot{m}	静止液滴の燃焼率
\dot{m}_f	自由落下液滴の燃焼率
\dot{m}_o	酸素の供給率
Nu	ヌセルト数
Nu'	実効的なヌセルト数
Pr	プラントル数
q_b	燃焼による単位時間あたりの発熱量
q_g	燃焼熱のうち単位時間あたりのガスへの伝熱量
q_l	燃焼熱のうち単位時間あたり液滴の温度上昇に使われる熱量
q_v	燃焼に必要な単位時間あたりの熱量 (顕熱と蒸発潜熱)
R	液滴半径
Re	液滴レイノルズ数
R_g	一般化ガス定数
r	半径方向座標

Sc	シュミット数
Sh	シャーウッド数($=hL/D_d$)
Sh'	表面反応生成物を考慮したシャーウッド数
T_b	ナトリウムの沸点
T_g	遠方のガス温度
T_s	液滴表面温度
t	時間
Y	酸素の質量分率
z	表面法線方向の座標
δ	濃度境界層 (境膜) の厚さ
ρ	ガスの密度
ρ_l	液滴の密度
λ	混合ガスの熱伝導度
$\hat{\lambda}$	反応生成物被膜の熱伝導度
ϕ	酸素の質量流束

添字

s	液滴表面での値
∞	十分に離れた点での値

1. 序論

高速炉の安全評価において、冷却材バウンダリより漏洩したナトリウムの燃焼影響を定量化する必要がある。このとき、ナトリウムの漏えい・燃焼形態として、スプレイ燃焼とプール燃焼が想定されている。スプレイ燃焼は、配管などの冷却材バウンダリ破損部（ナトリウムの漏洩部）から床面までの間にナトリウム液滴群が落下しながら燃焼する現象である。ナトリウムスプレイは、さまざまな直径の液滴群により構成されており、個々の液滴ごとにその燃焼特性は異なっている。プール燃焼は、未燃焼のまま床面上に落下した液体金属ナトリウムがプール状に堆積して燃焼する現象である。

著者らは、ナトリウム燃焼の機構論的解析コードシステム[1、2]を開発している。SPHINCS (Sodium fire Phenomena IN multi-Cell System)コードはその一部であり、燃焼影響の安全評価に適用することを開発の目的としている。このコードは、多点近似（ゾーンモデル）に基づいており、多室から構成される建物内のスプレイ燃焼とプール燃焼を扱える。また、ナトリウム漏えい燃焼時の各部屋のガス温度、圧力、ライナ温度、水素生成量などを包括的に評価する機能を備える。

SPHINCS の検証に関しては、これまでに実施された燃焼実験[3]の結果を、全エネルギーや温度等のマクロな物理量に着目して解析してきた。例えば、スプレイ燃焼実験 (Run E1) とプール燃焼実験 (Run D1) の解析[4]、漏洩燃焼実験 I 及び II の解析[5]を実施し、各部位の温度や化学種の質量濃度などが実験結果と良好に一致することを確認している。その結果から、平均的挙動として SPHINCS は、ナトリウム燃焼の安全評価を実施する精度を備えていると言える。しかし、ナトリウム燃焼は熱流動と化学反応が相互作用する複雑な現象であり、モデルの十分性と解析精度を定量的に確認する必要がある。そのことにより、実験で観察される重要な現象を互いに矛盾なく説明できれば、設備や運転に関連する安全確保対策の検討に寄与できる。

燃焼評価へのアプローチとして、空間平均的な解析手法の開発、そこで用いる物理モデルを構築するための詳細な解析手法の開発、現象把握と仮説構築のための実験的な研究を組み合わせる。これにより、多様な側面から解析手法の検証実績と現象論的考察を積み重ね、現象の解明と適切な保守性を見極めるが可能となる。

プール燃焼に関しては、最近、ライナやプールの温度の空間分布や過渡変化を詳細に測定する精緻な実験（小プール燃焼実験 Run F7 シリーズ）が行われている [6]。この実験では、実験の着眼点を特定の現象（ライナ上のプール拡大とライナ温度分布）に絞ったことに加えて、詳細な測定系を設置したことにより、物理モデルの検証に有用なデータが取得されている。SPHINCS コードでプールの拡大挙動、ライナの二次元的な温度分布、プール燃焼量を解析し、実

験結果と比較検討した結果、ライナ温度評価には現状のモデルが有効でかつ十分であることが確認できた[7]。

スプレイ燃焼については、多数の液滴がスプレイ状に広がりながら燃焼するという状況において、スプレイ中の単一の液滴に着目した燃焼実験の解析を行った[8]。温度が500℃、直径3.8mmのナトリウム液滴を2.7mの高さから自由落下させたときの燃焼量は、SPHINCSコードの解析結果と良好に一致することを確認した。ナトリウム液滴の温度が低く蒸発速度が遅いときには表面反応が支配的であり、液滴温度の上昇にともなって飽和蒸気圧が上昇した後は、蒸発・気相燃焼過程が支配的になることが実験などから予想される。表面反応過程から蒸発・気相燃焼過程に遷移する温度を着火温度とする。実験の解析から大気中での着火温度を600℃とすれば実験結果と解析が整合することが示されたので、SPHINCSコードではこの値を標準値として用いている。ただし、雰囲気温度や酸素濃度と液滴着火温度の関係などの実験的評価や、静止液滴燃焼による着火前過程の反応機構と反応率測定（拡散律速の物質伝達率の妥当性、強制対流効果、酸素濃度の影響）、スプレイ燃焼における液滴径分布と液滴間相互作用が燃焼に及ぼす影響評価を研究課題とした。

SPHINCSのスプレイ燃焼モデルは、液滴が着火するまでは拡散支配の表面反応が生じるとし、着火後は D^2 則に基づいた気相における拡散燃焼反応を仮定した準定常液滴燃焼理論によっている。また、強制対流により液滴周囲の火炎帯が球対称でなくなり、蒸発速度が増加する効果を考慮している。反応生成物に関しては、化学平衡理論によりナトリウム-酸素-水蒸気系での反応割合を定量化している。解析に必要なパラメータとしては、着火温度を実験的知見などに基づき与える必要がある。

上述した課題を受けて、本研究では着火温度や着火前過程の反応機構を考察する目的で、佐藤[9]が実験した静止液滴の燃焼実験の解析を行った。この実験では、温度が250℃、300℃、350℃の静止液滴に空気を送風し、液滴径をパラメータ（およそ2mmから4mm）として液滴の着火挙動が調べられた。その結果、液滴温度が250℃のときにはいずれの液滴径でも着火しなかった。また、350℃のときには全ての直径の液滴が着火し、着火までに要した時間は液滴径が小さいほど長かった。ところが、300℃ではもっとも小さい直径2mmの液滴は着火せず、3.7mmと4.5mmの液滴は着火した。

一般に、液滴の発熱と冷却は表面積（直径の二乗）に比例し、液滴の温度上昇は熱容量あるいは体積（直径の三乗）に比例するため、液滴直径が小さいほど温度変化の時定数は短い。従って、佐藤の実験結果の解釈は現状の液滴燃焼モデルでは困難である。実際に、SPHINCSコードの液滴燃焼モデル（第2章に述べる）によれば、ある温度で液滴径と着火のしやすさの関係が逆転するという実験結果は説明できない。そこで、着火過程における現象の考察と熱バランスを定量化することによって、実験結果を説明できるモデルを提案した。それを用いて佐藤の実験を解析し、結果の考察を実施した。

報告書の構成を以下に示す。第 2 章では SPHINCS コードの液滴燃焼モデルの概要について述べる。第 3 章には、表面反応のモデル化を提案する。第 4 章には、静止液滴燃焼実験とその解析結果について述べる。第 5 章は結論である。

2. ナトリウム液滴燃焼モデル

SPHINCS のスプレイ燃焼モデルは、スプレイ中の全ての液滴に関して燃焼量の総和をとることによって、スプレイ全体の燃焼量を評価する。従って、スプレイ燃焼モデルの妥当性を定量的に確認するためには、単一液滴の燃焼量を検証することが重要である。

液滴表面近傍における反応は、着火後の蒸発と気相反応の過程と、着火する以前の表面反応の過程と分けられる。本章では、SPHINCS コードの液滴燃焼モデルについて簡単に説明する。モデルに関する詳しい記述は Ref. [10]を参照されたい。

2.1. 液滴の燃焼量評価

スプレイ燃焼の概念図を図 2-1に示す[11]。ノズルより流出した液体の燃料は周囲の気体との運動量交換により微粒化するとともに気体と混合してスプレイ状になる。スプレイ中で燃焼している液滴のひとつを取り出して、燃焼の様子を調べる。

図 2-2に液滴の燃焼モードは表される[12]。図中で(a)は、無重力状態で浮力が働かない静止雰囲気中での火炎である。火炎の形状は球対称になる。(b)は重力下で浮力の影響がある場合の静止雰囲気中での火炎である。一方、強制対流下では液滴と空気の相対流速に応じて(c)、(d)の性状となる。ウェーク炎では流速が速いために前方よどみ点で火炎を保持できなくなり、液滴後方にのみ火炎が形成されている。

まず、(a)の状況での燃焼量評価モデルを示す。液滴は球形であるとし、火炎は液滴と同心球であるとする。液滴から蒸発して火炎領域に到達したナトリウムは瞬時に燃焼すると仮定する。定常状態になれば液滴の燃焼率は液滴表面からのナトリウムの蒸発率に等しいはずである。そして、液滴表面からのナトリウムの蒸発率は液滴への入熱に支配される。

炭化水素系燃料液滴の燃焼実験により液滴直径の二乗（すなわち表面積）の時間変化率は一定であることが知られている。この一定値は蒸発係数 K と定義される。単一静止液滴の燃焼率 \dot{m} は液滴直径の減少率と対応しており次式で表される。

$$\text{(Eq. 2-1)} \quad \dot{m} = \frac{\pi \rho_l K}{4} D \quad \text{または} \quad D^2 = D_i^2 - Kt$$

ここで ρ_l は液滴の密度、 D は液滴の直径、 D_i は初期の液滴径、 t は時間である。これは D^2 則としてよく知られ、液滴の表面積の時間変化率が一定であることを

示している。Richard ら[13]はナトリウム液滴も D^2 則に従うことを示した。Richard は、蒸発係数は 250°C から 350°C において酸素のモル濃度の線形関数となっていることも示した。

液滴が着火した後は液滴表面からの蒸発・燃焼による気相反応が支配的な現象となる。準定常の液滴燃焼理論より K を与えれば燃焼率を評価できる。Spalding[14]によれば、トランスファー数 B を用いて次式により蒸発係数は与えられる。

$$\text{(Eq. 2-2)} \quad K = \frac{8\lambda}{C_p \rho_l} \ln(1+B)$$

$$\text{(Eq. 2-3)} \quad B \equiv \frac{1}{h_{fg}} \left\{ C_p (T_g - T_s) + \frac{H_c Y}{i} \right\}$$

ここで λ と C_p はそれぞれ混合ガスの熱伝導度と比熱である。 h_{fg} はナトリウムの蒸発潜熱、 T_g と T_s はそれぞれ遠方のガス温度と液滴表面温度である。 H_c は燃焼発熱量、 Y は酸素の質量分率、 i は化学量論比（反応する酸素の質量とナトリウムの質量の比）である。

静止液滴の燃焼率評価式を、自由落下する液滴の場合に拡張するため、強制対流の効果を検討する。強制対流により、図 2-2 の(c)、(d)に示すように火炎形状は球ではなくなるとともに、燃焼率は増加する。一般に、強制対流下における液滴燃焼率を解析的に求めることは困難であるため、実験式が用いられる。燃焼率の式(Eq. 2-1)に強制対流効果を考慮する係数を乗じる。これには多くの実験式や半実験式が与えられている。ここでは Ranz-Marshall 型の式を用いて

$$\text{(Eq. 2-4)} \quad \dot{m}_f = \dot{m} (1 + C_f \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3}) = 2\pi \frac{\lambda D}{C_p} \ln(1+B) (1 + C_f \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3})$$

と表せる。 C_f は実験により 0.24 から 0.31 程度であると評価されているが、Ranz-Marshall による 0.3 という値はナトリウム燃焼に近い温度条件における実験に基づいており、これを採用する。

2.2. 液滴の表面反応量評価

SPHINCS コードは Tsai[15]の着火前過程のモデルを用いている。液滴が着火する前には主として拡散物質伝達により酸素が液滴表面に供給されるので、熱伝達と物質伝達の相似が成立する。そこで、酸素の質量フラックスを求めるために球の強制対流熱伝達相関式である Ranz-Marshall の式[16]

$$\text{(Eq. 2-5)} \quad Nu = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3}$$

を用いる。熱伝達と物質伝達の相似性から

$$(Eq. 2-6) \quad Sh = 2 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

酸素の質量フラックスと化学量論比から燃焼率は次式で表される。

$$(Eq. 2-7) \quad \dot{m}_f = \frac{\pi CD_d YD}{i} (2 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3})$$

ここで C は酸素の質量濃度、 D_d は空気中の酸素の拡散係数である。

2.3. 液滴の熱伝達

液滴温度が沸点に達する前には、液滴表面における反応熱の一部は液滴に伝達され、液滴の温度上昇とナトリウムの蒸発に消費される。そのほかは雰囲気ガス中に伝熱される。この段階では、ナトリウムの飽和蒸気圧は低く、拡散で供給された酸素や水蒸気が表面近傍で反応することから、反応熱を全て液滴に入熱する。そして、液滴からガスへの伝熱は、強制対流熱伝達によっており、単位時間あたりの伝熱量は Ranz-Marshall の式を用いて次式で与えられる。ここでガスへの輻射伝熱は無視している。

$$(Eq. 2-8) \quad q_s = \frac{\lambda}{D} (2 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3}) (T_s - T_g)$$

燃焼量は (Eq. 2-4) 式によって与えられるので、燃焼による単位時間あたりの発熱量 q_b は次式によって与えられる。

$$(Eq. 2-9) \quad q_b = \dot{m}_f H_c = \frac{2\pi\lambda}{C_p} D (1 + 0.3Re^{1/2} Pr^{1/3}) H_c \ln(1+B)$$

一方、燃焼するナトリウム量を供給するために消費される単位時間のエネルギー q_v は顕熱（沸点までの温度上昇）と蒸発潜熱であり、燃焼により供給される。

$$(Eq. 2-10) \quad q_v = \dot{m}_f \{ C_p (T_b - T_s) + h_{fg} \}$$

ここで T_b はナトリウムの沸点である。

燃焼熱の一部は液滴の温度上昇に消費される。その量を決定するために、(Eq. 2-8) では液滴の温度を必要とする。液滴の温度は

$$(Eq. 2-11) \quad \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{6}{\pi D^3 \rho_l C_p} (q_b - q_v)$$

により計算し、(Eq. 2-8)式より液滴から雰囲気ガスへの伝熱量を計算する。

以上から液滴が着火する前の過程では、

$$(Eq. 2-12) \quad q_b = q_v + q_l + q_g$$

の関係が成立する。ここで q_l は液滴の温度上昇に使われるエネルギーである。

液滴が既に沸点に達しているときには液滴表面から盛んにナトリウムは蒸発し、蒸発潜熱以外は雰囲気ガスへ伝達される。すなわち

$$(Eq. 2-13) \quad q_g = q_b - q_v = \frac{2\pi\lambda}{C_p} D(1 + 0.3\text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3}) (H_c - h_{fg}) \ln(1 + B)$$

が雰囲気ガスへの伝熱量である。

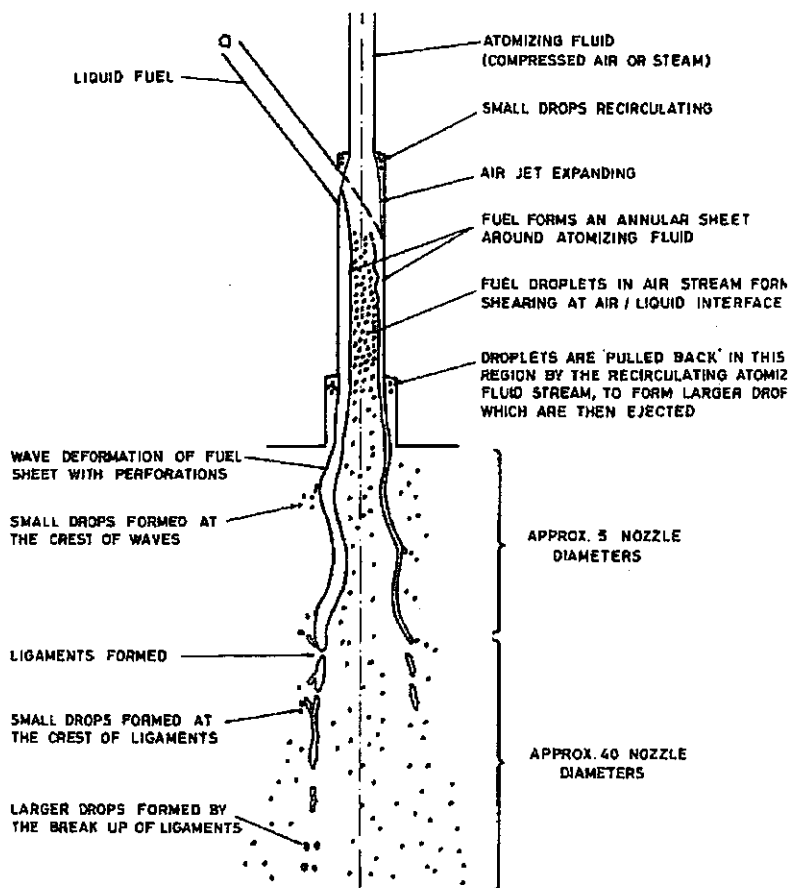


図 2-1 スプレィ燃焼の概念図

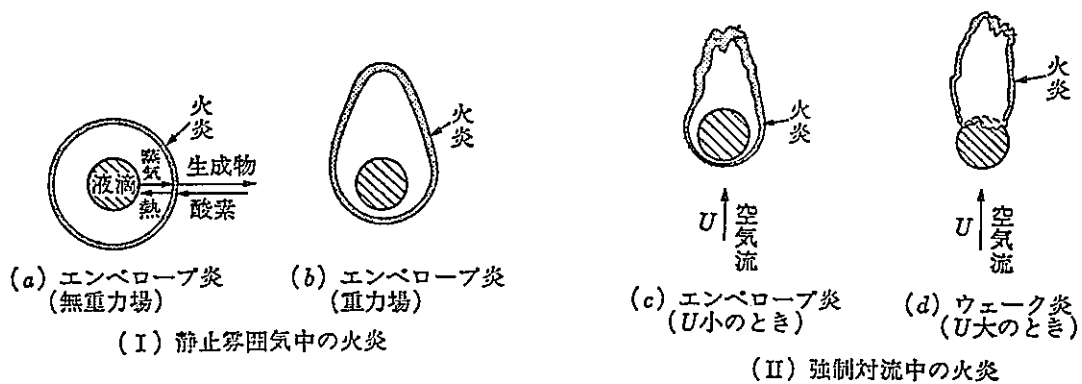


図 2-2 液滴の燃焼モード

3. 表面反応モデル

3.1. 表面反応現象の特徴

燃料表面における反応率は、単位面積あたり、単位時間あたりに反応する燃料の量またはそれに必要な酸化剤の量として定義される。気相燃焼を伴わない場合、その燃焼過程には

- ◆ 酸化剤の燃料表面への輸送
- ◆ 酸化剤の燃料表面への吸着
- ◆ 酸化剤と燃料との化学反応
- ◆ 反応生成物の燃料表面からの脱着
- ◆ 反応生成物の燃料表面からの輸送

といった物理的および化学的過程が含まれる。これらの物理的および化学的過程が順に進行するので、これらのうちもっとも進行速度が遅いものが全体の反応を支配する。ナトリウムの燃焼において、これらの過程を検討する上で参考となる実験的研究を以下に示す。

3.1.1. 北川等の実験

北川等[17]は、内径 29mm、深さ 30mm のステンレス製円筒容器にナトリウムを入れ、25mm の高さからその表面に空気を吹き付けて着火するまでの時間と平均燃焼速度を測定した。ナトリウムの温度はナトリウム中に入れた熱電対により測定している。図 3-1 にナトリウムが着火に至るまでのナトリウム温度の経時変化を示す。空気送を開始してから温度が上昇するが、徐々に上昇速度は低下する。しかし、このまま定常に達するのではなく、E 点で急速な温度上昇が開始し、E 点の前後で異なる現象が観察されているものと推察できる。E 点の温度はほぼ 250℃ から 350℃ であったとされている。

この実験は、ナトリウム量は約 3g、表面積は約 6.4cm^2 、流量は $36\text{--}40\text{ml/sec}$ である。空気の流速は不明である。これらの実験を空気中の湿度が 0mg/l 、 30mg/l 、 90mg/l に対して実施した結果、それぞれ最低発火温度は 218℃、236℃、240℃ であった。各温度における発火時間について北川等のデータを整理して図 3-2 に示す。ナトリウム温度が高くなるにつれて着火までの待ち時間が次第に短くなっていることがわかる。また、水蒸気濃度への依存性があり、水蒸気濃度が増すとおよそ 330℃ 以上では発火時間が長くなり、330℃ 以下では

発火時間が短くなる。水蒸気が含まれば、最低発火温度が大きくなる傾向が見られる。

燃焼速度に関しては、水蒸気濃度が高くなれば燃焼速度は上昇すること、吹き付ける空気流量を増せば燃焼速度が上昇する結果が得られている。反応の様子に関しては、以下の記述がある。空気中の湿度が 0mg/l 、 30mg/l の場合には固体の表面燃焼の形式に近く、燃焼が全表面に波及するのに多少時間がかかったが、 90mg/l の場合には発火した当初は炎は非常に低く表面燃焼に近いが、やがて炎が高く昇り拡散燃焼の形式に近いものとなった。

また、容器直径をパラメータとした試験で、直径を小さくすると次第に燃焼速度が大きくなるが、直径が約 10mm 以下になると発火しないというデータが得られている。これは、直径が小さくなると燃焼発熱よりも空気の冷却効果が大きいことを示していると考えられる。それと同時に、容器側面からの冷却効果が無視できないとすれば、実際のナトリウム液面の温度に比べて論文に示されるナトリウム温度測定値は低めになっている可能性もあることに注意すべきと考えられる。この実験はプール燃焼に近いものであり、液滴燃焼とは体積／表面積比や熱・物質伝達特性などが異なる。最低発火温度や、発火遅れ時間に関してもそのまま液滴に適用できないことに注意を要する。しかし、 330°C 程度を境に支配的な現象が変わっていること、ある時点で液滴温度の上昇率が増加することなど、重要な知見が含まれている。

3.1.2. 湯浅の実験

湯浅[18]は、一様な空気流が得られるノズルから 11cm の位置によども板を置き、直径 20mm 、深さ 2.8mm のくぼみにナトリウムを満たして燃焼実験を行った。空気流速は 5m/sec である。自発着火限界温度（自己加熱によって着火できる初期温度の最小値）は 240°C 程度との結果を得ている。また 280°C 以上では着火遅れ時間は数秒程度で、その温度以下では急激に長くなる。

着火遅れ時間が長いときに、ナトリウム表面の様子は以下のとおりである。空気を送り始めたと同時に表面に白い被膜が形成される。時間がたつと被膜の周辺部に青黒い泡状のものが現れる。さらに温度が上昇すると反応被膜が突然なくなり、金属光沢が現れ、その後に橙色の発光が現れる。着火遅れ時間が短い場合には、表面は黒と白の被膜で覆われる。そのまま温度は急速に上昇し発光に至る。

さらに、水蒸気濃度が高い場合と低い場合で、以下の違いがあることを示した[19]。水蒸気濃度が低い場合(図 3-3)には、試料を空気中に露出した瞬間に、表面は青黒い膜に覆われる。その後、表面に膜状に泡が発生するにつれて温度上昇が急になり(遷移Ⅰ： 350°C 程度)、表面の温度が 460°C に達したときに膜の間から金属面が観察されている(遷移Ⅱ)。この後、気相反応が開始して着火に至る。

水蒸気濃度が高い場合（図 3-4）には、温度挙動や発光挙動は水蒸気濃度が低い場合と類似であるが、表面挙動は異なっている。すなわち、反応開始後に、表面に白い被膜が形成され、時間がたつにつれて黄緑色に変化する。さらに温度が上昇すると被膜が突然に融解し始め、温度上昇が急になり（遷移Ⅰ）、さらに膜の色が暗灰色に変化して（遷移Ⅱ）着火に至る。

遷移温度Ⅱは水蒸気濃度や初期温度によらずほぼ一定値であった（460℃）。また、遷移Ⅰの温度は初期温度や水蒸気濃度に依存すること、着火温度は水蒸気濃度によらず 560℃程度であることが示されている（図 3-5）。また、興味深い点は、遷移Ⅰの前後で発熱量が 1 桁大きくなること（図 3-6）である。この結果から、遷移Ⅰの温度以下では水蒸気の影響を受けるが、それ以上では水蒸気の影響を受けないことが分かる。これは水酸化ナトリウムの融点（318℃）の前後でナトリウム表面の反応性生物被膜の様子が異なることを示唆するものと考えられる。

3.1.3. 廖らの実験

消防研究所の廖ら[20]は直径 15mm のカップ上でナトリウムを燃焼させた実験を行っており、以下の事実を観察している。ナトリウム温度が 600℃以下の場合には、ナトリウムが容器からしみだして下方に流れ落ちながら多くの突起を形成し、その先端に着火する。着火の位置は容器プール表面よりやや低い容器の縁付近である。一方、650℃の場合には着火位置はプール上方の気相であり、燃焼時の火炎が大きいことが観察されている。結論として、600℃以上になれば着火は気相で発生すると報告している。

廖らの実験は、600℃以下での現象はナトリウムの蒸発・気相燃焼ではなく、プールの表面に酸素が拡散で運ばれてきて、プール表面に反応生成物が蓄積したことを説明すると考えられる。着火は、反応生成物の突起にしみこんだナトリウムが燃焼したものであり、空気との接触面積が大きいこととも含め、液滴やプールの表面からナトリウムが蒸発・燃焼する過程とは必ずしも同じではないと考えられる。

3.1.4. 宮原、高橋らの実験

単一のナトリウム液滴が、空気雰囲気中を自由落下するときの燃焼率を測定する実験[21, 22]が行なわれている。実験はβアルミナ固体電解質を利用した液滴生成装置[23]を用いて実施されており、ほぼ均一な直径の液滴が生成されている。液滴の落下開始時の温度は約 500℃、液滴直径はいずれの実験でも約 3.8mm である。液滴は高さ 2.7m の位置から自由落下させ、回収した液滴の質量を測定し、落下させた液滴の質量との差をとって燃焼量としている。

実験では、液滴はノズル直下から約 63mm の不活性ガス領域を通過後、24cm

から 30cm 落下した位置で着火した。この実験を著者ら[10]は解析し、着火温度を 600℃程度と推定すれば、目視による着火位置の測定値、液滴燃焼量、液滴落下速度のいずれもが実験とほぼ一致し、実験結果を矛盾なく説明できることを示した。

3.1.5. 佐藤の実験

佐藤[24]は空気雰囲気中で静止ナトリウム液滴の自発着火実験を行い、液滴が着火するまでの過程を詳細に観察している。試験パラメータは液滴の初期温度と液滴直径である。所定の直径のナトリウム液滴の生成には高橋らの方法[23]を用いている。この方法では β アルミナ固体電解質を利用した液滴生成装置を用いて、ほぼ均一な直径の液滴を生成することができる。初期には液滴生成装置の周辺は加熱した不活性のアルゴンガスを流し、温度を一定に保つとともに、液滴を生成させているときに空気と反応しないようにしている。その後には 10cm/sec の空気流に置換し、液滴の表面反応および燃焼挙動を詳細に観察するとともに、着火までに要する時間（着火遅れ時間）などを求めた。また、表面の変化を写真撮影している。

液滴の初期温度は 250℃、300℃、350℃であり、液滴の直径は 2mm から 4mm である。相対湿度は 4-7% である。

実験結果によれば、液滴温度が 250℃のときにはいずれの液滴径でも着火しなかった。また、350℃のときには全ての直径の液滴が着火し、着火までに要した時間は液滴径が小さいほど長かった。ところが、300℃ではもっとも小さい直径 2mm の液滴は着火せず、3.7mm と 4.5mm の液滴は着火した。直径が 4.5mm の液滴は、その寸法が大きいにも関わらず着火に要した時間は短かった。このに関して、佐藤は、4.5mm 直径の液滴の実験については時間軸の原点のとり方に問題があった可能性を指摘している。

着火したケースでは、着火に至る表面の様子はほぼ共通した傾向が得られている。液滴が着火するまでに液滴表面に白灰色の酸化被膜が形成されていることが撮影されている。これは表面酸化反応が生じているためと考えられる。その後、ある時点でこの酸化被膜は溶融するように消失し、金属光沢液体面が拡がり、その後に煙が発生し始める。そして、火炎構造が現れ始めてからある程度の時間を経て火炎構造ができあがる。このときの経過時間とともにどのような状態にあったかを佐藤による図 3-7 に示す。

3.2. 表面反応モデル

固体燃料では表面反応が生じる。表面反応においては燃焼生成物の輸送速度と酸化剤の輸送速度で大差がないことから、燃焼率を支配する要因としては、表面への酸化剤の供給率と表面での化学反応速度の二つが考えられる。表面反

応が生じている場合の特徴[25]を参考として、ナトリウムの燃焼現象を考察する。

先ず、固体燃料の表面反応については以下のとおりの特徴が述べられている。固体燃料の表面温度が低い場合には、表面反応が活発ではないため、酸化剤の消費率が小さく表面での酸化剤濃度が雰囲気酸化剤濃度とほぼ等しい条件で燃焼が行われる。この条件では、燃料表面に酸化剤が十分に存在するにもかかわらず、表面での化学反応速度が遅いため燃焼率が表面の化学反応速度によって決定される。すなわち化学反応支配での燃焼で、燃焼率は、表面温度が上昇するにつれて大きくなるが、酸化剤の供給速度や燃料の粒径には依存しない。このときには着火までに長い時間がかかる。

燃料表面温度が十分に高い場合には表面反応が非常に活発なため、表面ではすべての酸化剤が消費される条件で燃焼が継続する。酸化剤の供給は、濃度境界層内の拡散によって支配されるため、これを拡散支配燃焼という。この場合の燃焼率は主流流速の増加、表面温度の上昇と共にゆるやかに増加する。これは酸化剤の供給速度が燃料表面の濃度勾配と拡散係数に比例するためである。流速は大きいほど濃度境界層が薄くなるため、濃度勾配が大きくなる。また、温度は高いほど拡散係数（温度の0.5～1乗に比例する）は大きくなるためである。

以上の特徴をまとめると、低温では酸素の供給速度に比べて表面での反応速度が小さいので反応律速になること、高温では反応速度は十分に大きくなるので拡散律速となる。表面温度と燃焼率の関係は図 3-8に示されるように S 字型の曲線となり化学反応支配領域と拡散支配領域の間には混合支配領域が存在する。

次にナトリウム燃焼の場合を考える。ナトリウムは液体であるので、固体燃料に比べれば蒸発速度あるいは燃焼生成物の輸送速度は十分に大きい。すなわち、ナトリウム液滴温度が沸点程度に十分に高く、燃焼している場合には、ナトリウム蒸気は多量に生成され広い範囲で酸化剤と反応して火炎を形成すると考えられる。SPHINCS コードでは、2.1節に述べたように酸素濃度が燃焼速度を支配し、その指標はトランスファー数あるいは蒸発係数で与えられる。すなわち、このような条件では、ナトリウムは蒸発した後に気相燃焼するため、蒸発量によって燃焼率が決まる。酸素濃度が一定のときには、その燃焼率は液滴直径に比例することは2.1節に述べたとおりである。

ナトリウム温度が沸点を下回り未着火の状態になると、蒸発量が比較的少なくなる。しかしながら、液体であるナトリウムは、表面における反応はなお活発であり、ナトリウム表面に輸送された酸化剤は全て消費される。従って、この条件では拡散律速であると考えられる。SPHINCS のモデルでは、(Eq. 2-7)に示すとおり、酸素濃度と酸素の拡散係数により、燃焼速度は与えられる。

さらに低温になると、これまでに述べてきた実験結果が示しているようにナトリウムの表面には反応生成物の被膜が形成され、拡散により輸送される酸化

剤を全て消費することができなくなる。確かに、3.1節に述べた実験的知見によれば、ナトリウム液滴の燃焼の着火前過程では、表面における酸化反応により液滴表面が反応生成物で覆われ、それらが表面から脱着・輸送されることなく液滴表面に滞留して存在する。反応生成物の融点を下回る温度においてこのような状況が生じると考えられる。この状況では表面における反応速度が低下し、酸素の拡散供給速度を下回り、反応律速になる。2章に述べたモデルでは、液滴表面に反応生成物の被膜が形成される状況はモデル化されていないので、反応律速となる低温条件での現象を評価することはできない。従って、着火限界温度に関する佐藤の実験結果は、従来の SPHINCS のモデルでは再現できない。

以上に述べたように、十分に低温でナトリウムを酸化剤中に露出させた場合の反応の特徴としては、以下の現象が考えられる。

酸化剤の供給速度（輸送速度）と表面の化学反応速度のいずれか遅い現象が反応率を支配する。液体であるナトリウムでは、表面での反応速度は低温のみ着火状態においてもなお大きく、酸化剤の供給速度が律速となる（拡散律速）。

反応が進むにつれて、その反応熱によりナトリウム温度が上昇する一方で反応生成物がナトリウム液滴表面に蓄積される。反応生成物の融点に比べてナトリウム温度が高ければ、反応生成物は液滴に溶け込んでナトリウム表面は露出するために温度は上昇し続ける。一方、ナトリウム温度が反応生成物の融点より低ければ、反応生成物は表面に被膜として滞留する。その量が徐々に増えるにつれて表面反応速度は低下する。表面からの熱伝達による冷却効果が反応による発熱を上回ると液滴温度は下降に転じ、着火に至らない。

反応熱が冷却を上回る場合には温度上昇が続き、表面の反応生成物の融点を上回った時点で、被膜が熔融することによりナトリウムが再び露出する。その後は、ナトリウム温度はさらに上昇速度を高めて着火に至る。反応熱と冷却量の大小関係が着火に至るか否かを支配する。

以上の考察に基づき、ナトリウム表面での反応速度、酸化剤の拡散速度、ナトリウム表面に形成される反応生成物の被膜の効果を考慮して、佐藤の実験を説明するモデルを検討する。佐藤の実験では、300℃において、2mm の液滴では着火せず（冷却が発熱を上回っていた）、3.7mm 以上の液滴では着火した（発熱が冷却を上回っていた）という結果が得られている。

ここで提案するモデルでは、ナトリウム液滴表面への酸素供給率と表面化学反応速度の両方を考慮する。さらに、反応生成物はその融点以下では液滴表面に被膜を形成し、その融点以上になると熔融すると考える。

3.3. 等価反応速度係数

ここで、酸化剤の質量分率を $Y(-)$ 、気体の密度を $\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$ とする。酸化剤の

質量濃度は ρY (kg/m^3) である。添字 s と ∞ をそれぞれ液滴表面での値、十分に離れた点での値とする。拡散による酸化剤の供給率 \dot{m}_o ($kg/m^2 \text{ sec}$) は

$$(Eq. 3-1) \quad \dot{m}_o = h[(\rho Y)_{\infty} - (\rho Y)_s]$$

で与えられる。ここで、 h は物質伝達係数 (m/sec) である。一方、表面における化学反応による酸化剤の消費率は $f(Y)_s$ ($kg/m^2 \text{ sec}$) で表されるものとする。

定常状態では酸化剤の供給率と消費率は等しいから

$$(Eq. 3-2) \quad \dot{m}_o = h[(\rho Y)_{\infty} - (\rho Y)_s] = f(Y)_s$$

が成立する。表面反応は表面における酸素濃度 (kg/m^3) に比例すると考えられるので一次反応を仮定する。表面反応速度は単位表面積あたりの反応率 ($kg/sec/m^2$) と定義され、表面反応速度係数を k (m/sec) とすれば、

$$(Eq. 3-3) \quad f(Y)_s = k(\rho Y)_s$$

である。(Eq. 3-3)式を(Eq. 3-2)式に代入すれば、液滴表面における質量濃度は

$$(Eq. 3-4) \quad (\rho Y)_s = \frac{h}{k+h} (\rho Y)_{\infty}$$

となる。すると、燃焼率は次式で与えられる。

$$(Eq. 3-5) \quad \dot{m}_o = k(\rho Y)_s = \frac{kh}{k+h} (\rho Y)_{\infty} = \frac{1}{1/k+1/h} (\rho Y)_{\infty} = k^* (\rho Y)_{\infty}$$

(Eq. 3-5)の意味するところは、実効的な反応速度係数が反応速度と拡散のうちで遅い現象に支配されるということである。すなわち、反応速度が十分に大きければ反応は酸化剤の拡散速度に支配され、 $k^* \approx h$ (拡散律速) となる。一方、反応速度が拡散速度に比べて小さい場合には、 $k^* \approx k$ となり、反応律速となる。すなわち、 k^* は拡散も考慮した等価な反応速度係数とみなすことができる。

3.4. 非定常等価反応速度

非定常状態では、(Eq. 3-2)で成り立ったように酸化剤の供給率と消費率が等しいとは限らない。従って、ナトリウム表面における酸素濃度が時間的に変化する。本節では、このときの燃焼速度を評価する。燃料表面に厚さが δ の濃度境界層 (境界層) を考える。濃度境界層の外では酸素濃度は一定とする。境界層内部では Fick の法則が成立する。

$$(Eq. 3-6) \quad \phi = -D_d \frac{d\rho Y}{dz}$$

ここで、 ϕ は酸素の質量流束、 D_d は拡散係数、 z は表面法線方向の座標である。

3.4.1. プール表面における反応

プール燃焼の場合には直交座標径を用いて、平面における等価な反応速度を検討する。ある検査体積での密度の時間変化率は質量流束の勾配に等しいから、(Eq. 3-6)式より

$$(Eq. 3-7) \quad \frac{d\rho Y}{dt} = -D_d \frac{d^2 \rho Y}{dz^2}$$

が成立する。(Eq. 3-7)式を

$$(Eq. 3-8) \quad \begin{aligned} \rho Y &= \rho Y_s & \text{at} & \quad z = 0 \\ \rho Y &= \rho Y_\infty & \text{at} & \quad z = \delta \end{aligned}$$

の境界条件でを解けば、次式を得る。

$$(Eq. 3-9) \quad \rho Y = \frac{\rho Y_\infty - \rho Y_s}{\delta} z + \rho Y_s$$

一方、物質伝達率の定義より

$$(Eq. 3-10) \quad \phi = -D_d \frac{d\rho Y}{dz} = -D_d \frac{\rho Y_\infty - \rho Y_s}{\delta} = -h(\rho Y_\infty - \rho Y_s)$$

が成立するので、

$$(Eq. 3-11) \quad \delta = \frac{D_d}{h}$$

より、拡散と物質伝達の比として濃度境界層厚さ δ は与えられる。すなわち、濃度境界層の厚さスケールは拡散係数と物質伝達率の比となる。(Eq. 3-9)で表される、燃料表面における酸化剤の濃度分布の概略図を図 3-9に示す。

さて、ある時刻に ρY_s であった液滴表面の酸素濃度が変化したとする。拡散速度が十分に速ければ、新しい状態でも反応律速であり、検査体積内部に質量流束一定の直線的な濃度分布がただちに形成される。従って、新しい表面酸化剤濃度に対しても(Eq. 3-10)式はやはり成り立ち、 δ は(Eq. 3-11)式で与えられる。すなわち、表面酸化剤濃度によらず濃度境界層の厚さは一定である。言い換えれば、濃度境界層厚さが一定になるように濃度勾配が決まる。

液滴表面の濃度境界層内部の検査体積における非定常の保存則を考える。拡散速度に比べて反応速度が遅く、反応律速で表面反応が生じている状態を想定する。このとき拡散速度は十分に速いので定常拡散方程式が成立し、検査体積内部で質量流束は一定となる。液滴表面に流入する流束は、物質伝達率の定義より $h(\rho Y_\infty - \rho Y_s)$ である。質量流束一定であるから、これは検査体積に流入する質量流束と等しい。また表面にて反応により消滅する質量は表面反応速度定数を用いて $k\rho Y_s$ で表される。定常状態では両者は釣り合っているが、非定常時においてはその差が液滴表面の濃度変化になってあらわれる。

このように、拡散による酸素の供給率と燃焼による消費率の差が酸素濃度の時間変化率と等しい。平面（直交座標系）を考えて、検査体積の平均質量濃度を $\overline{\rho Y}$ とすれば

$$(Eq. 3-12) \quad \delta \frac{d\overline{\rho Y}}{dt} = h(\rho Y_\infty - \rho Y_s) - k\rho Y_s$$

が成立する。平均質量濃度は次式で定義される境界層内部の平均値である。

$$(Eq. 3-13) \quad \overline{\rho Y} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \rho Y dz = \frac{1}{2}(\rho Y_\infty + \rho Y_s)$$

(Eq. 3-13)式を(Eq. 3-12)式に代入すれば

$$(Eq. 3-14) \quad \frac{d(\rho Y_s)}{dt} = \frac{2h}{\delta}(\rho Y_\infty) - \frac{2}{\delta}(h+k)(\rho Y_s)$$

を得る。(Eq. 3-14)式を

$$(Eq. 3-15) \quad (\rho Y_s) = 0 \quad \text{at} \quad t = 0$$

の初期条件で解いて(Eq. 3-11)の関係を用いれば

$$(Eq. 3-16) \quad (\rho Y_s) = \frac{h}{k+h}(\rho Y_\infty) \left[1 - \exp\left\{-\frac{2h}{D_d}(k+h)t\right\} \right]$$

と時間の関数として燃料表面における質量濃度が求められる。反応率は質量濃度に比例するので

$$(Eq. 3-17) \quad \begin{aligned} \dot{m}_o &= k(\rho Y_s) = \frac{kh}{k+h}(\rho Y_\infty) \left[1 - \exp\left\{-\frac{2h}{D_d}(k+h)t\right\} \right] \\ &= k^*(\rho Y_\infty) \left[1 - \exp\left\{-\frac{2h}{D_d}(k+h)t\right\} \right] \end{aligned}$$

で与えられる。(Eq. 3-17)は $t \rightarrow \infty$ の極限では(Eq. 3-5)の定常解と一致する。

物質移動係数が反応速度定数に比べて十分に大きい場合には

$$(Eq. 3-18) \quad \dot{m}_o = k(\rho Y_s) = k(\rho Y_\infty) \left[1 - \exp\left\{-\frac{2kh}{D_d}t\right\} \right] \quad k^* = k$$

となり化学反応支配となる。一方、反応速度定数が物質移動係数に比べて十分に大きい場合には、次式で表されるように拡散律速となる。

$$(Eq. 3-19) \quad \dot{m}_o = h(\rho Y_s) = h(\rho Y_\infty) [1 - \exp\{-ht\}] \quad k^* = h$$

3.4.2. 液滴表面反応

前節ではプール燃焼を想定したが、液滴の場合には球座標で同様の式を導けば良い。液滴表面に厚さが δ の濃度境界層(境膜)を考える。境膜の外では酸素濃度は一定とする。境膜内部ではFickの法則より

$$(Eq. 3-20) \quad \phi = -D_d \frac{d\rho Y}{dr}$$

ただし、 ϕ は酸素の質量流束、 r は半径方向座標である。ある検査体積での密度の時間変化率は質量流束の勾配に等しいから、

$$(Eq. 3-21) \quad \frac{d\rho Y}{dt} = -D_d \left\{ \frac{2}{r} \frac{d\rho Y}{dr} + \frac{d^2 \rho Y}{dr^2} \right\}$$

が成立する。

$$(Eq. 3-22) \quad \begin{aligned} \rho Y &= \rho Y_s & \text{at} & \quad r = R \\ \rho Y &= \rho Y_\infty & \text{at} & \quad r = R + \delta \end{aligned}$$

の境界条件で(Eq. 3-21)式を解けば、次式を得る。

$$(Eq. 3-23) \quad \rho Y = -(\rho Y_\infty - \rho Y_s) \frac{R + \delta}{\delta} \left(1 - \frac{R}{r} \right) + \rho Y_s$$

一方、(Eq. 3-20)と(Eq. 3-23)式より

$$(Eq. 3-24) \quad \phi = -D_d \frac{d\rho Y}{dr} = -D_d (\rho Y_\infty - \rho Y_s) \frac{R}{r^2} \frac{R + \delta}{\delta}$$

が成立するので、液滴表面($r = R$)においては

$$(Eq. 3-25) \quad \phi|_{r=R} = -D_d (\rho Y_\infty - \rho Y_s) \frac{R + \delta}{R\delta} \equiv -h (\rho Y_\infty - \rho Y_s)$$

従って

$$(Eq. 3-26) \quad \delta = \frac{D_d R}{hR - D_d}$$

であり、(Eq. 3-11)式とは異なった形となる。

保存則(Eq. 3-12)式は球座標でも成立する。

$$(Eq. 3-27) \quad \int_R^{R+\delta} 4\pi r^2 dr \frac{d\rho Y}{dt} = 4\pi R^2 \{h(\rho Y_\infty - \rho Y_s) - k\rho Y_s\}$$

平均濃度は

$$(Eq. 3-28) \quad \overline{\rho Y} = \frac{\int_R^{R+\delta} 4\pi r^2 \rho Y dr}{\int_R^{R+\delta} 4\pi r^2 dr}$$

(Eq. 3-23)式を(Eq. 3-28)式に代入して時間で微分した上で(Eq. 3-27)に代入して

$$(Eq. 3-29) \quad \delta \frac{3R + \delta}{6R} \frac{d\rho Y_s}{dt} = h(\rho Y_\infty - \rho Y_s) - k\rho Y_s$$

(Eq. 3-29)式を

$$(Eq. 3-30) \quad \rho Y_s = 0 \quad \text{at} \quad t = 0$$

の境界条件で解いて(Eq. 3-26)の関係を用いれば

$$(Eq. 3-31) \quad \rho Y_s = \frac{h}{k+h} \rho Y_\infty \left[1 - \exp \left\{ -\frac{6R}{\delta(3R+\delta)} (k+h)t \right\} \right]$$

従って、反応率は次式で与えられる。

$$(Eq. 3-32) \quad \begin{aligned} \dot{m}_o &= k(\rho Y_s) \\ &= \frac{kh}{k+h} \rho Y_\infty \left[1 - \exp \left\{ -\frac{6R}{\delta(3R+\delta)} (k+h)t \right\} \right] \\ &= k^* \rho Y_\infty \left[1 - \exp \left\{ -\frac{6R}{\delta(3R+\delta)} (k+h)t \right\} \right] \end{aligned}$$

3.5. 反応速度

表面反応の総括反応速度（反応生成物の増加速度）は液滴表面における酸素の衝突回数に比例する。反応速度定数はアレニウスの式

$$(Eq. 3-33) \quad k = A \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right)$$

で表されるとする。ここで A は頻度因子、 E は活性化エネルギーである。一般化ガス定数は $R_g = 8.314 (J/mol \cdot K)$ である。 A は液滴表面での酸素分子の衝突回数を表し、 E は衝突した分子が化学反応を起こす確率に対応する。これらの値は実験的に求める必要があるが、ナトリウムに関しては未知である。

アルカリ土金属であるマグネシウムと空気の固体燃焼は一次反応であり、頻度因子と活性化エネルギーは

$$(Eq. 3-34) \quad \begin{array}{ll} A = 0.11 & (g/cm^2 \text{ sec}) \\ E = 23.74 & (kcal/mol) \end{array}$$

である[26]。理想気体を仮定して、 A を密度で割ることにより、単位を (m/sec) に換算すれば次式を得る。

$$(Eq. 3-35) \quad k = 3.117 \times 10^{-3} T \exp\left(-\frac{11947}{T}\right)$$

また、同じく一次反応であるマグネシウムと酸素の反応では、

$$(Eq. 3-36) \quad \begin{array}{ll} A = 1.7 \times 10^6 & (g/cm^2 \text{ sec}) \\ E = 50.5 & (kcal/mol) \end{array}$$

である。同様に理想気体を仮定して、単位を (m/sec) に換算すれば次式を得る。

$$(Eq. 3-37) \quad k = 43605 T \exp\left(-\frac{25414}{T}\right)$$

マグネシウムの燃焼は固体燃焼でありナトリウムでは液体燃焼であるため、両者は必ずしも対応するものではない。

3.6. 表面反応の影響

ナトリウムの燃焼で、液滴温度が十分に高ければ、反応速度は速いため拡散律速となる。しかし、液滴温度が十分に低ければ、表面反応がおきており、液

滴表面に反応生成物の被膜が形成される。このような状況では、温度が低く反応速度が比較的小さいため、反応律速となると考えられる。ナトリウム液滴表面ではナトリウムが豊富に存在するため、一酸化物ができる反応が支配的であると考えられる。

ナトリウム表面に形成される反応生成物の被膜は、ナトリウムと酸素の接触を妨げる（物質拡散の障壁）ように作用すると考えられる。また、ナトリウムは熱伝導度が高く、ナトリウムの表面での反応生成熱は瞬時に液滴内部に伝導されるが、表面に形成された反応生成物は熱の移動を妨げる（熱伝導の障壁）ように作用することも考えられる。本節では、ナトリウム表面に反応生成物の被膜が形成されたときの影響を物質拡散と熱拡散の観点から検討する。

ナトリウムが燃焼するとき、ナトリウム表面に厚さが d の反応生成物の被膜ができた場合には、酸化剤の拡散による物質伝達率 h と反応生成物被膜内部の拡散係数 \hat{D} により拡散速度は決まる。反応生成物被膜の内部にまで酸素が輸送される実効的な物質伝達率 \tilde{h} は

$$(Eq. 3-38) \quad \frac{1}{\tilde{h}} = \frac{1}{h} + \frac{d}{\hat{D}}$$

で表される。あるいはシャーウッド数を用いれば

$$(Eq. 3-39) \quad \frac{1}{Sh'} = \frac{1}{Sh} + \frac{D_a d}{2R\hat{D}}$$

となる。一般に固体中の拡散係数の測定は困難であり、定量的に評価することは容易ではない。一方で、固体中の拡散係数は非常に小さいため、(Eq. 3-39)の右辺第二項が支配的となる。従って、これを適切に考慮する必要がある。

伝熱に関しても、ナトリウム液滴表面の熱伝達率を h_q 、反応生成物被膜の熱伝導度を $\hat{\lambda}$ とすれば、同様に実効的な熱伝達率 \tilde{h}_q は

$$(Eq. 3-40) \quad \frac{1}{\tilde{h}_q} = \frac{1}{h_q} + \frac{d}{\hat{\lambda}}$$

で表される。あるいはヌセルト数を用いれば

$$(Eq. 3-41) \quad \frac{1}{Nu'} = \frac{1}{Nu} + \frac{D_a d}{2R\hat{\lambda}}$$

で表される。熱伝導度に関しては、反応生成物の被膜は薄い上に、液滴表面の熱伝達率に比べて極端に小さい値とはならないため重要ではないと考えられる。

(Eq. 3-38)や(Eq. 3-40)で与えられる等価な物質伝達率あるいは熱伝達率を使えば、反応生成物の被膜の影響が定量化できるであろう。このとき決定すべきパラメータは被膜の厚さと被膜内部の物質伝達率の比 $\frac{d}{\hat{D}}$ と、被膜の厚さと被膜内部の熱伝導度の比 $\frac{d}{\hat{\lambda}}$ である。第4章に述べる解析では、物質伝達に関して \hat{D} を考慮し、熱伝導に関しては(Eq. 3-41)式の右辺第二項は無視することとする。

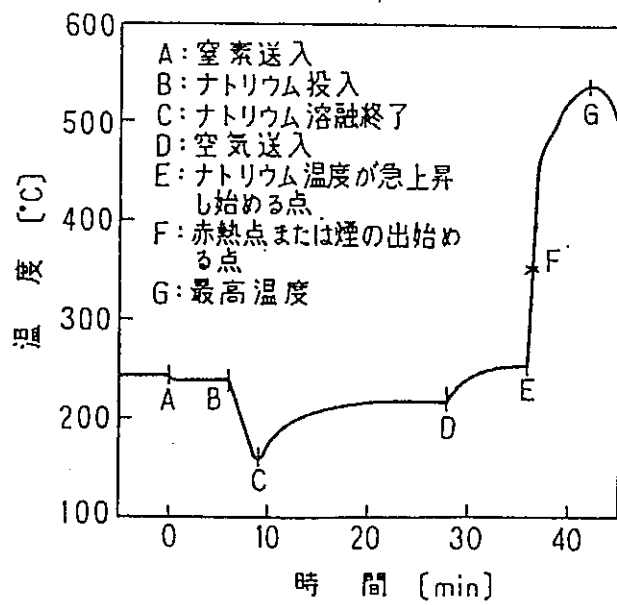


図 3-1 ナトリウム温度の経時変化 (北川等より引用)

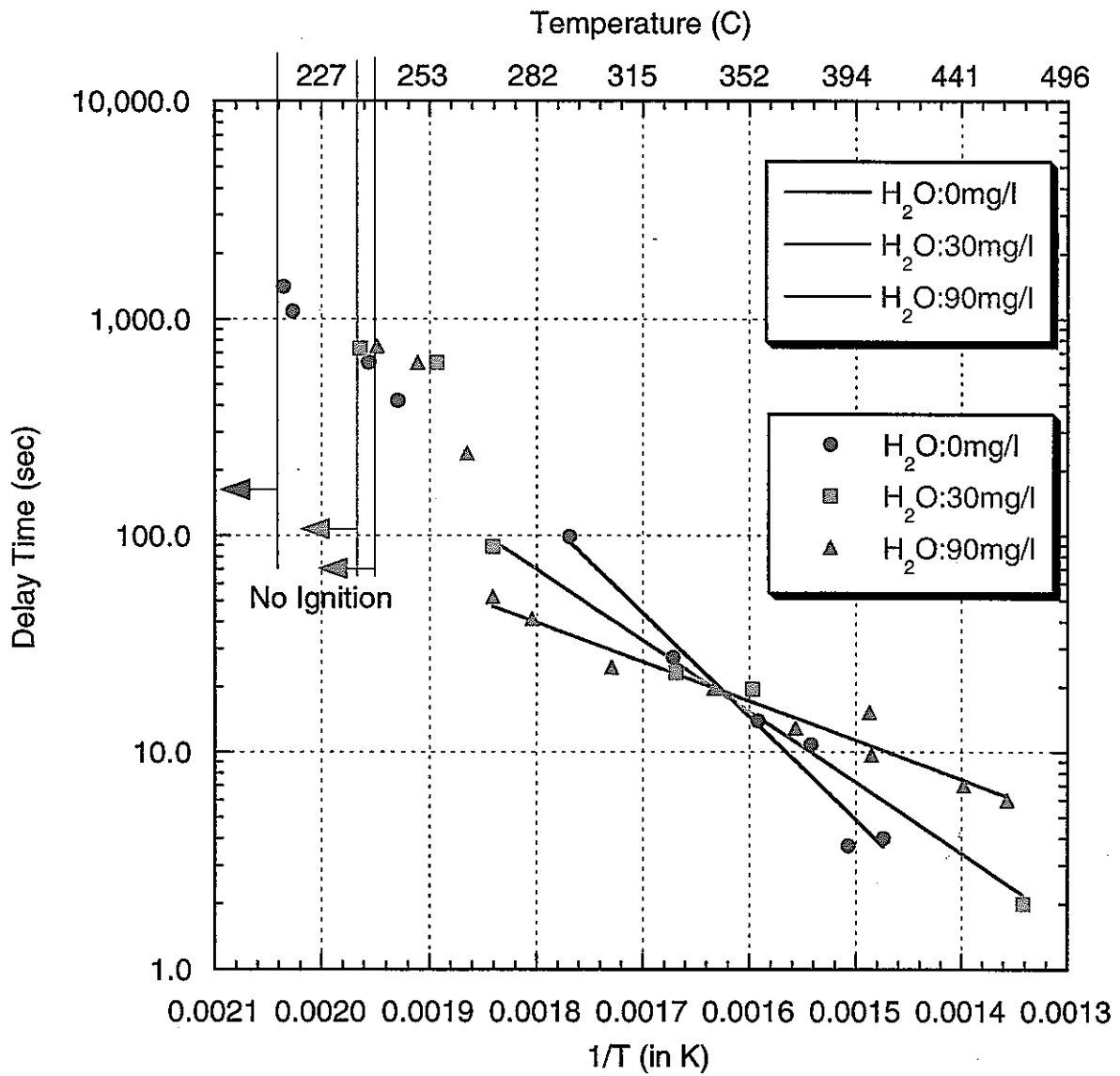


図 3-2 ナトリウムと発火温度と着火待ち時間の関係 (北川等のデータによる)

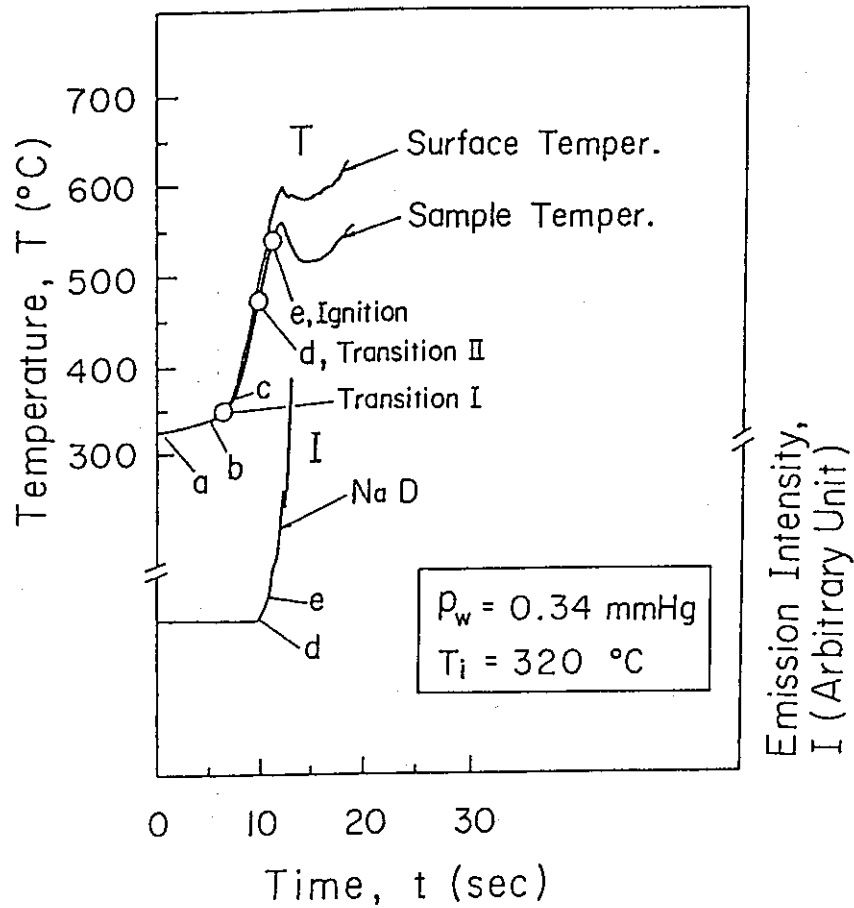


図 3-3 低水蒸気濃度での試料温度と発光強度の時間変化
(湯浅より引用)

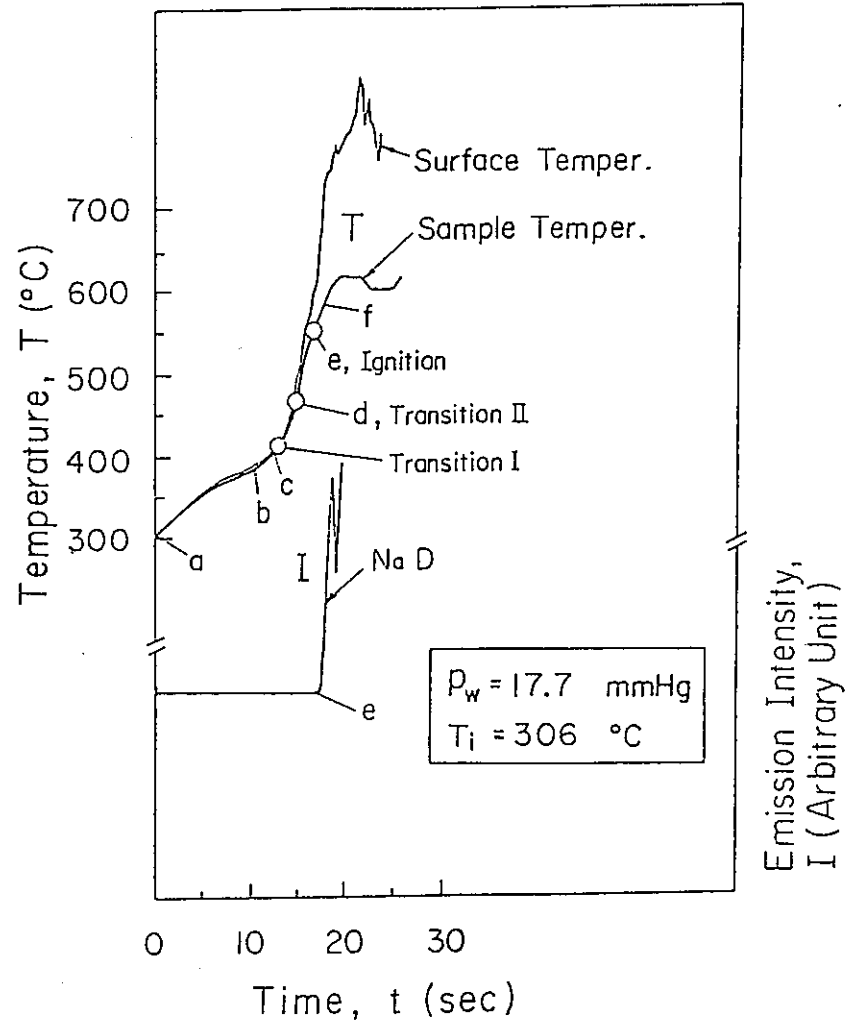


図 3-4 高水蒸気濃度での試料温度と発光強度の時間変化
(湯浅より引用)

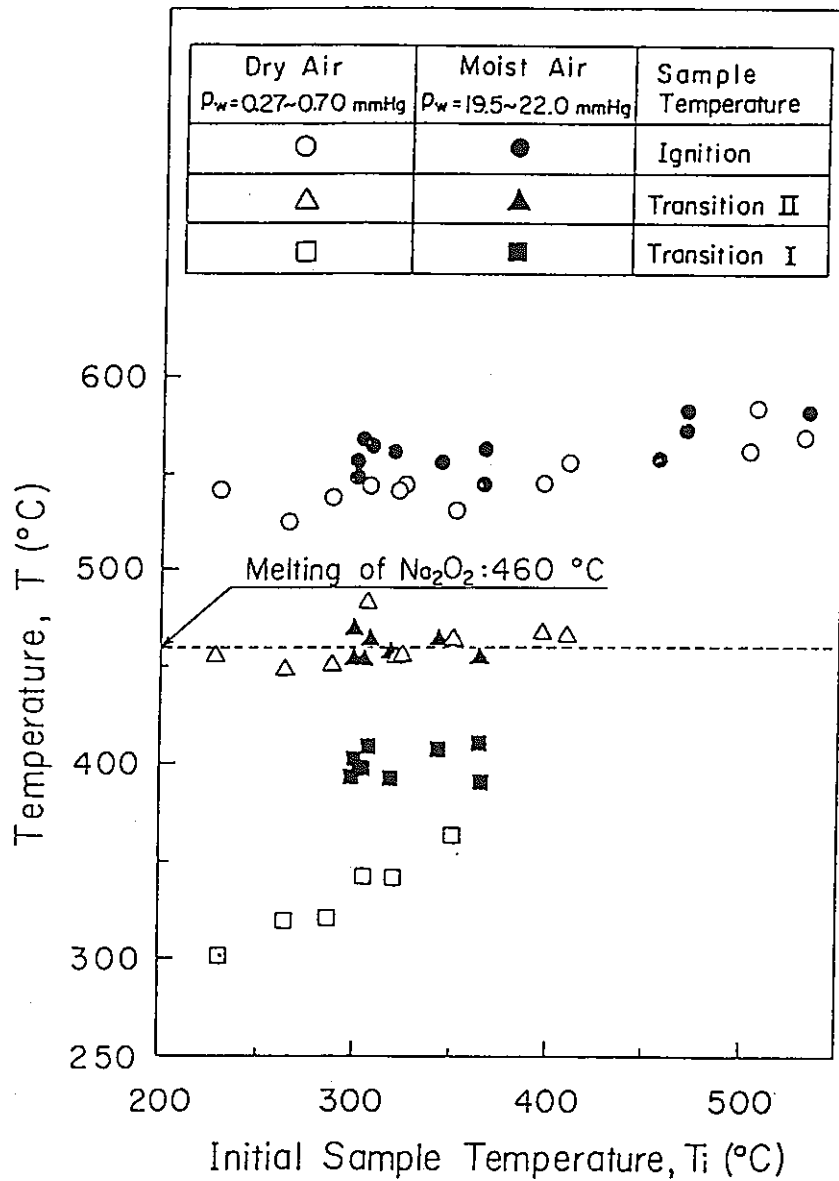


FIG. 5. Transition temperature I, transition temperature II and ignition temperature versus initial sample temperature.

図 3-5 遷移温度と着火温度 (湯浅の論文より引用)

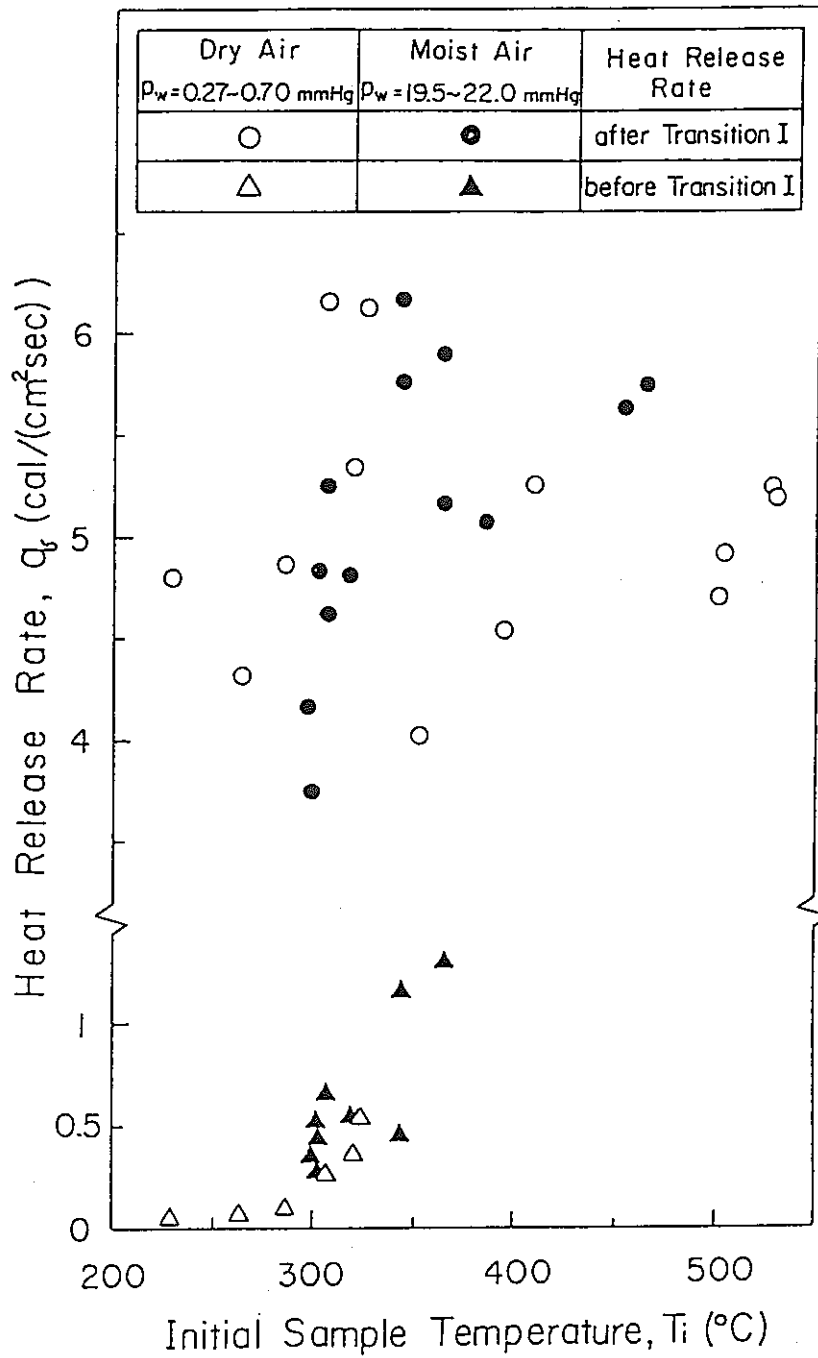


FIG. 6. Heat release rate versus initial sample temperature.

図 3-6 発熱速度 (湯浅の論文より引用)

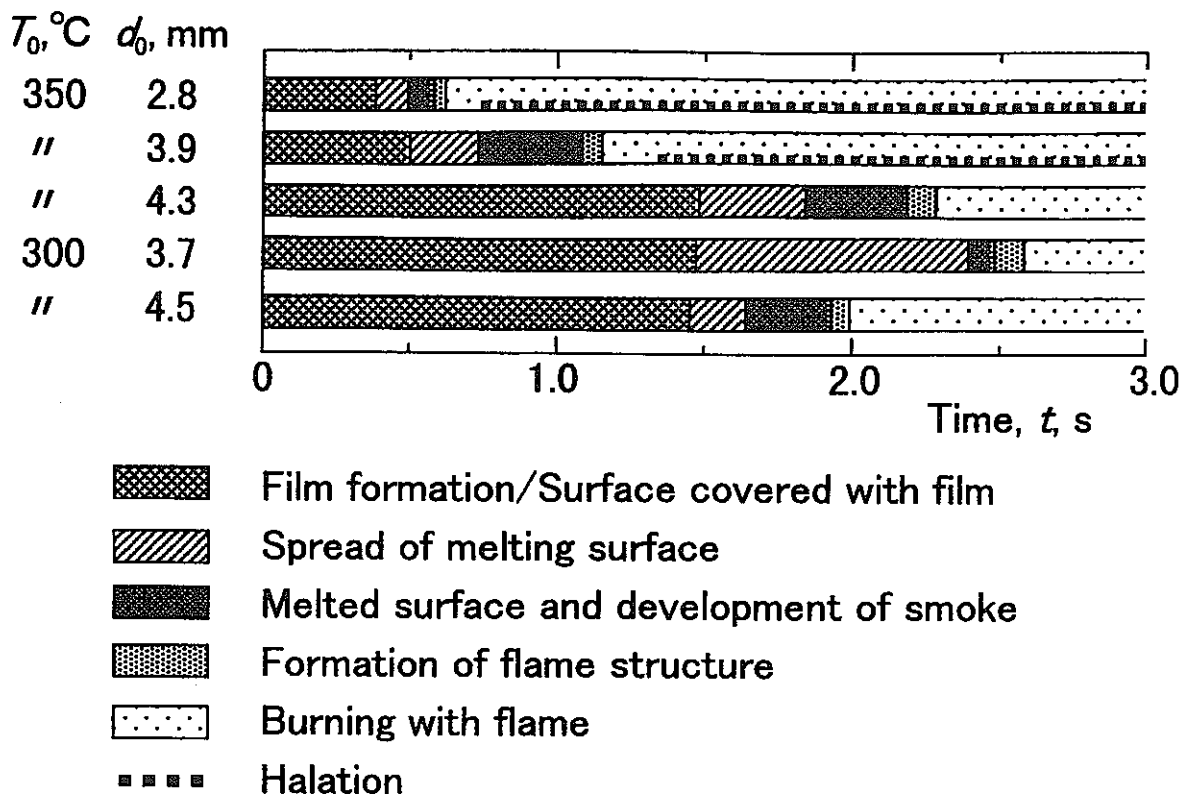


図 3-7 ナトリウム液滴の着火過程と時間経過

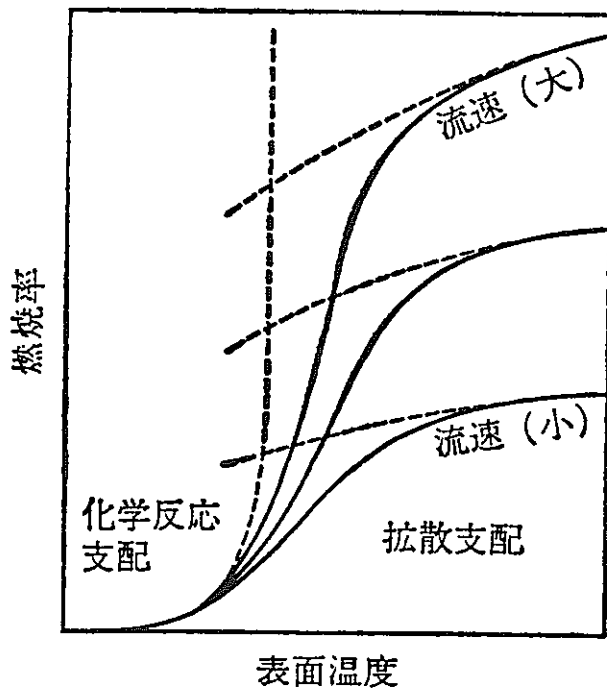


図 3-8 表面温度と燃焼率の関係[25]

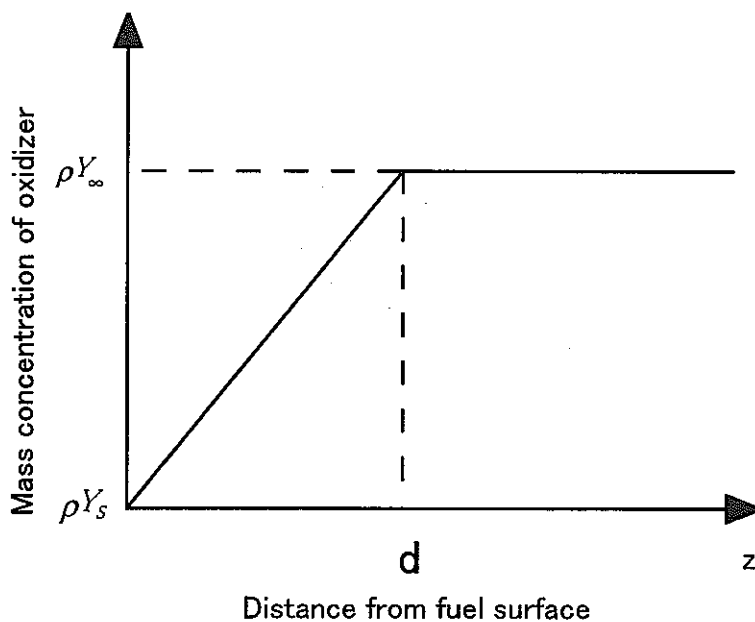


図 3-9 燃料表面における酸化剤濃度と濃度境界層厚さ

4. 静止液滴燃焼実験の解析

4.1. 実験の概要

第3章に述べたモデルを SPHINCS コードに組み込んで、佐藤の実験を解析する。実験に関しては第3.1.5節に述べているが、さらに詳しくは Ref.[24]を参照されたい。簡単に結果のみを再掲する。直径が2mmから4mmの範囲の液滴を250℃、300℃、350℃の初期温度として着火実験を行った。その結果、250℃ではいずれの直径の液滴も着火しなかった。350℃の条件では全ての液滴が着火した。しかし、300℃では、直径が2mmの液滴は着火せず、3.7mmと4.5mmの液滴は着火した。また、着火に要した時間は4.5mmの液滴が3.7mmの液滴よりも短かった。

300℃で4.5mmの液滴の着火遅れ時間が3.7mmの液滴よりも短い点については、時間軸の原点がずれている点が佐藤により指摘されており、4.5mmのほうが長い可能性もある。

液滴の様子の時間的変化は図 3-7に示されている。

4.2. 解析結果と考察

4.2.1. 解析条件

SPHINCS では化学反応の計算には、BISHOP コード[27]を組み込んでいる。BISHOP は、化学平衡を仮定して Gibbs の自由エネルギー極小化法により反応割合を評価している。考慮した化学種は、 Na 、 O_2 、 H_2O 、 Na_2O 、 Na_2O_2 、 $NaOH$ 、 Na_2 、 H_2 、 N_2 の9種類である。ナトリウム蒸気中には1原子分子と2原子分子が混在するため、その存在比を評価している。酸素とナトリウムの反応は着火温度と液滴温度を比較して、(Eq. 2-7)式あるいは(Eq. 2-4)式を用いて評価する。ここで、着火温度は600℃と仮定した。水蒸気とナトリウムの反応は、拡散による物質伝達率(Eq. 2-7)式に基づき、ただし酸素に関する物理量を水蒸気に関する量に変えて反応量を求めている。

解析では、液滴の初期温度と直径をパラメータとし、実験条件に合わせて液滴を10cm/sの空気にさらすとした。水蒸気濃度は同じく実験条件より0.15mol%とした。液滴の表面には水酸化ナトリウムと酸化ナトリウムの被膜が生成されるが、それぞれの反応生成物(水酸化ナトリウムと酸化ナトリウム)被膜の厚さは生成量と密度から求めた。反応生成物内の酸素の拡散係数は、水酸化ナトリウムと酸化物についてそれぞれ

$$(Eq. 4-1) \quad \hat{D} = 2.0 \times 10^{-14} m^2 s^{-1}$$

$$(Eq. 4-2) \quad \hat{D} = 1.5 \times 10^{-8} m^2 s^{-1}$$

と仮定した。酸化物中には液体ナトリウムが良くしみこむのに対して、水酸化ナトリウムは殻状の固形を形成することから、液滴表面の被膜の影響は水酸化ナトリウムのものが支配的である。そこで(Eq. 4-1)と(Eq. 4-2)にあるように酸化ナトリウムの値を大きく、水酸化ナトリウムの値を小さくした。従って、(Eq. 3-38)に従えば、水酸化ナトリウム中の酸素の拡散係数が実効的な物質伝達を支配する。反応生成物被膜の厚さは十分に薄いと考えられるので、(Eq. 3-40)に定義される反応生成物被膜の熱伝導度 $\hat{\lambda}$ は考慮しなかった。

反応速度定数についてはナトリウムの反応速度定数データが存在しないので、第3.5節に示したマグネシウムと空気の反応速度定数(Eq. 3-35)の頻度因子を用いた。活性化エネルギーはマグネシウムと酸素の反応の約3分の1の値を用い、

$$(Eq. 4-3) \quad \frac{E}{R_g} = 4200K$$

と仮定した。このことに関して確かな根拠はないが、マグネシウムの融点は650℃であり、固体燃焼するマグネシウムに比べれば、ナトリウム燃焼の活性化エネルギーはより小さな値をとると考えられる。

温度が上昇し、反応生成物の融点を越えた時点で、これらは溶融し、被膜は消失すると仮定した。すなわち、水酸化ナトリウムはその融点(320℃)で溶融し、ナトリウム液滴中に溶け込む。酸化ナトリウムは460℃(二酸化ナトリウムの融点)で溶融する。なおこの温度で生成される酸化物は二酸化ナトリウムが支配的である。

4.2.2. 解析結果

図 4-1に液滴の初期温度が250℃のときの液滴温度変化を示す。液滴径を2mmから4.5mmまで変えたが、いずれの場合にも液滴温度は上昇してピークを迎えた後に下降に転じた。すなわち250℃ではいずれの直径でも着火しないと考えられる。図から、初期の温度上昇は液滴径が小さいほど早いことがわかる。これは熱容量が小さいため温度変化が大きいことによる。

図 4-2には液滴の初期温度が350℃の場合の結果を示す。液滴直径が2.8mmから4.5mmまで、いずれの場合にも液滴温度は単調な増加傾向を示し、沸点に達した。図 4-1と同様に、液滴径は小さいほど温度上昇が早いことが図 4-2から分かる。

図 4-3には液滴初期温度が300℃の結果を示す。液滴径が3.0mm以上では液

滴温度は上昇して沸点に達している。しかし、2.5mm以下の液滴は温度が途中で減少に転じ、対流により冷却される結果となっている。

反応初期には、反応生成物は存在しないため、液滴の温度上昇率は反応による発熱量と対流冷却熱量の差（熱収支）と、液滴の熱容量で決まる。液滴の発熱と冷却は表面積（直径の二乗）に比例し、液滴の温度上昇は熱容量あるいは体積（直径の三乗）に比例する。従って、液滴直径が小さいほど温度変化の時定数は短く、大きいほど熱容量が効いて液滴の温度変化は鈍くなる。このように従来の液滴燃焼モデルによれば、ある温度で液滴径と着火のしやすさの関係が逆転するという佐藤の実験結果を説明できない。

大気中に湿分が含まれる場合には、水酸化ナトリウムが生成量される。液滴表面に酸化物や水酸化物の被膜ができると拡散による酸素供給は妨げられ、反応が抑制されるために発熱は徐々に小さくなる。一方で強制対流による冷却効果は変わらないので、冷却が発熱を上回ったときに温度が減少に転じるものと考えられる。その分岐点はこの場合には水酸化ナトリウム（融点が 320°C ）によって決まっているものと考えられる。すなわち、液滴温度が 320°C を一旦超えれば水酸化ナトリウムは熔融するので、反応速度は上昇して温度上昇率は大きくなる。

表 4-1には、図 3-7から液滴表面が熔融した時刻と火炎が形成した時刻を読み取った結果、ならびに解析により求めた液滴が反応生成物の融点に達した時刻と着火した時刻を比較して示した。およその傾向はあっていると考えられる。

(Eq. 3-39)から、酸素の供給の程度を表すシャーウッド数は反応生成物の厚さと液滴直径の比に依存することが分かる。反応生成物の厚さは反応生成物の量に比例し、反応生成物の量は液滴の表面積に比例する。従って反応生成物厚さは液滴直径の二乗に比例することになる。一方で、表面積が大きくなると同じ量の反応生成物でもその厚さは薄くなる。つまり、反応生成物厚さは表面積、あるいは液滴直径の二乗に反比例する。結果として、反応生成物の厚さは液滴の直径に依存しないので、等価なシャーウッド数 Sh' は液滴径に比例し、小さな液滴ほど小さくなる。すなわち小さな液滴ほど反応生成物の影響（反応を抑制する効果）が顕著に現れる。このような理由により、反応生成物被膜が一旦形成されると、小さな液滴の温度上昇は小さくなる。

このように熱容量から見れば小さな液滴ほど温度変化率は大きくなるが、反応生成物の影響から見れば小さな液滴ほど温度変化率は小さくなる。これが 300°C では小さな液滴は熱容量が小さいにも関わらず着火しないで、大きな液滴は着火した理由である。

図 4-4に反応速度定数 k と物質伝達係数 h の比較を示す。物質伝達係数はこの温度範囲ではほぼ一定であり、液滴直径に若干の依存性がある。一方、反応速度定数は温度に強く依存する。

図 4-5には初期温度が 200℃、250℃、300℃、320℃の液滴をこの実験の条件で空气中に晒したときの液滴温度の最高値を示す。ただし、反応生成物は溶融しないとしている。反応が進むにつれて反応生成物が液滴表面に蓄積され、発熱が冷却を下回ることにより温度が低下する。反応生成物が消滅する温度（融点）が図中の最高温度を上回るか否かが着火限界に相当する。

以上に述べたように、表面反応のモデルを仮定して、さらに反応生成物、特に水酸化ナトリウムの被膜による反応の抑制効果を考慮した解析を行った。液滴表面における発熱量、対流による除熱量、反応速度に及ぼす反応生成物の蓄積の影響を考慮したモデル化により、4.1節に述べた佐藤の実験を概ね説明することができる。すなわち、液滴の初期温度が 250℃のときには、いずれの直径の液滴も着火しないこと、350℃の条件では全ての液滴が着火したこと、300℃では直径が 2mm の液滴は着火せず、3.7mm と 4.5mm の液滴は着火したことが解析により再現された。

4.3. 考察

本章に述べたモデルにより、3.1節に述べたさまざまな実験事実を矛盾無く説明できるかを検討する。

4.3.1. 反応生成物被膜の形成について

3.1.1節に述べたように、北川ら[17]はプール状のナトリウムに空気を吹き付ける実験を行い、250℃から 350℃の間で急速な温度上昇を観察した。そして、その温度をはさんで現象が異なっていることを示唆した。このことは、プール表面に水酸化ナトリウムの被膜が形成され、その融点で溶融したとすれば説明できる。ナトリウム温度が高くなるにつれて着火遅れ時間が短くなることも佐藤の実験や本解析と同様の傾向である。着火遅れ時間が数秒から数百秒と佐藤の実験に比べて長いことは、プール燃焼であることにより表面積が大きくなり、冷却効果が大きいためと考えられる。着火遅れ時間は冷却と発熱の微妙なバランスによって大きく変わりうることをこの結果は示している。

湯浅の実験[19]では、水蒸気濃度が高い場合には白い被膜が形成され、350℃（遷移Ⅰ）になるとそれが溶融するとともに発熱量が 1 桁大きくなる結果が得られている。水蒸気濃度が低い場合にはこの遷移Ⅰは見られない。また、350℃以上では黄緑色の被膜が見られ 460℃で溶融して金属面が露出しており（遷移Ⅱ）、これは水蒸気濃度に依存しない。この結果は水酸化ナトリウムの被膜が燃焼を抑制する効果を示したものと考えられ、佐藤の実験や本解析結果と整合する。遷移Ⅱは酸化ナトリウムの溶融に相当すると考えられる。

4.3.2. 自発着火温度について

北川ら[17]の実験では自発着火温度は 218℃から 240℃であった。湯浅の実験[19]では自発着火温度は 240℃程度であった。佐藤の実験は 250℃から 300℃である。北側と湯浅の実験は小さなプールでの燃焼、佐藤の実験は静止液滴の燃焼実験である。これらの結果は良く整合しているといえる。

北川ら[17]は水蒸気の影響に関して、水蒸気が含まれると最低発火温度が高くなるという結果を得ている。これは反応生成物により反応が抑制される効果があることにより説明できる。また、水蒸気濃度を増すと、330℃以上では着火遅れ時間が長くなり、330℃以下では短くなるという結果も得られている(図 3-2 参照)。ここで用いた水蒸気濃度は 30mg/lあるいは 90mg/lであり、これはそれぞれ 3.7mol%、11mol% に相当する。佐藤の実験(0.15mol%) に比べると水蒸気濃度は数十倍ほど大きい点が異なっている。プール表面には水分が豊富にあったとも考えられる。着火遅れ時間は発熱と冷却のバランスによって決まるので、水酸化ナトリウムや水分が熱伝達に及ぼす影響も含め、この点については検討を要する。

4.3.3. 着火温度について

湯浅の実験[19]では、着火点は水蒸気濃度によらず 560℃程度であった。寥ら[20]は直径 15mm の小さなプール燃焼の実験を行い、気相燃焼の着火温度が 600℃から 650℃の間にあることを示した。宮原、高橋[21],[22]は空気雰囲気中で液滴を自由落下させた実験を実施した。実験結果から 500℃の液滴を落下させるとおよそ 30cm 程度の距離で着火することが分かった。この実験を SPHINCS コードで解析した結果、着火温度が 600℃であれば液滴が着火するまでの落下距離や燃焼量などが実験結果と一致することが示された[8]。佐藤の実験では着火温度は測定されていない。

本研究で用いた SPHINCS コードでは着火温度は 600℃としており、ここに示した既往の実験結果とほぼ一致している。なお、これらの実験はいずれも空気雰囲気中で行われている。従って、燃焼が進んで酸素濃度が低下したときや雰囲気温度が上昇した条件での着火温度を実験により調べる必要がある。

4.3.4. まとめ

ナトリウム燃焼における表面反応のモデル化により、液滴の着火過程や着火以前の反応量を解析することが可能となり、自発着火や水蒸気濃度の影響を評価した。そのモデルの考え方は佐藤[24]や北川[17]、湯浅[19]らの実験結果と整合している。自発着火限界は、表面反応の発熱と強制対流による除熱のバランスから、液滴温度が上昇する限界と解釈できる。既往の実験結果から、250℃から 300℃程度が自発着火限界であろうと考えられる。着火遅れ時間は発熱と除熱

の差によって決まる。従って、プールか液滴か、その寸法はいくらかといった形状効果の影響を受ける。

空気雰囲気では着火するときの温度は SPHINCS コードでは 600℃と想定している。佐藤の実験では着火したときの温度は不明であるが、液滴着火温度を空気雰囲気中で 600℃程度と仮定すれば宮原ら[22]や廖ら[20]の実験を矛盾なく説明できる。また、湯浅[19]らの実験でも同様の結果が得られている。従って、空気雰囲気中では着火温度を 600℃とするのは妥当と考えられる。この仮定により、既報[10]で述べたように単一液滴の燃焼量を精度良く評価できている。ただし、燃焼に伴い酸素濃度が低下したり、著しく室温が上昇したときの着火温度に関しては、十分なデータはない。このような条件は、大規模漏洩の評価で漏洩・燃焼につれて室温上昇、酸素濃度低下が見られるときなどに重要となる。

また、表面反応では、拡散による酸素や水蒸気輸送が反応量を決定する要因となっていると考え、熱伝達と物質伝達の相似性、表面での反応生成物の存在を想定して反応量を評価している。このような考え方で、液滴が温度上昇して燃焼に至るといふ実験結果は概ね説明できている。しかし、液滴表面に酸化被膜ができることなどの現象も含め、着火遅れ時間や自然着火限界に関しては、実験的知見が充分とは言えない。表面反応が始まってから反応生成物の被膜が徐々に形成され、着火に至るまで、あるいは火炎構造が現れ始めてから十分に発達するまでの液滴温度が、酸素濃度と相対流速、液滴径や初期温度などをパラメータとして測定すれば、着火前過程に関する現象を確認することができ、現象の解明に有益なデータになると考えられる。

表 4-1 液滴燃焼実験と解析の比較

初期液滴 温度	初期液滴 直径	実験**	解析	実験**	解析
		表面の溶融 時刻	表面が溶融 した時刻 (酸化物の 融点 460℃)	火炎の形成 時刻	着火点 (600℃)到達 時刻
250℃	All	着火せず			
350℃	2.8mm	0.4-0.5sec	0.82sec	0.6-0.7sec	1.21sec
	3.9mm	0.5-0.7sec	1.18sec	1.1-1.2sec	1.85sec
	4.3mm	1.5-1.8sec	1.33sec	2.2-2.3sec	2.12sec
300℃	3.7mm	1.5-2.4sec	1.94sec	2.5-2.6sec	2.56sec
	4.5mm	1.5-1.7sec	2.38sec	1.9-2.0sec	3.24sec

**図 3-7より読み取った。

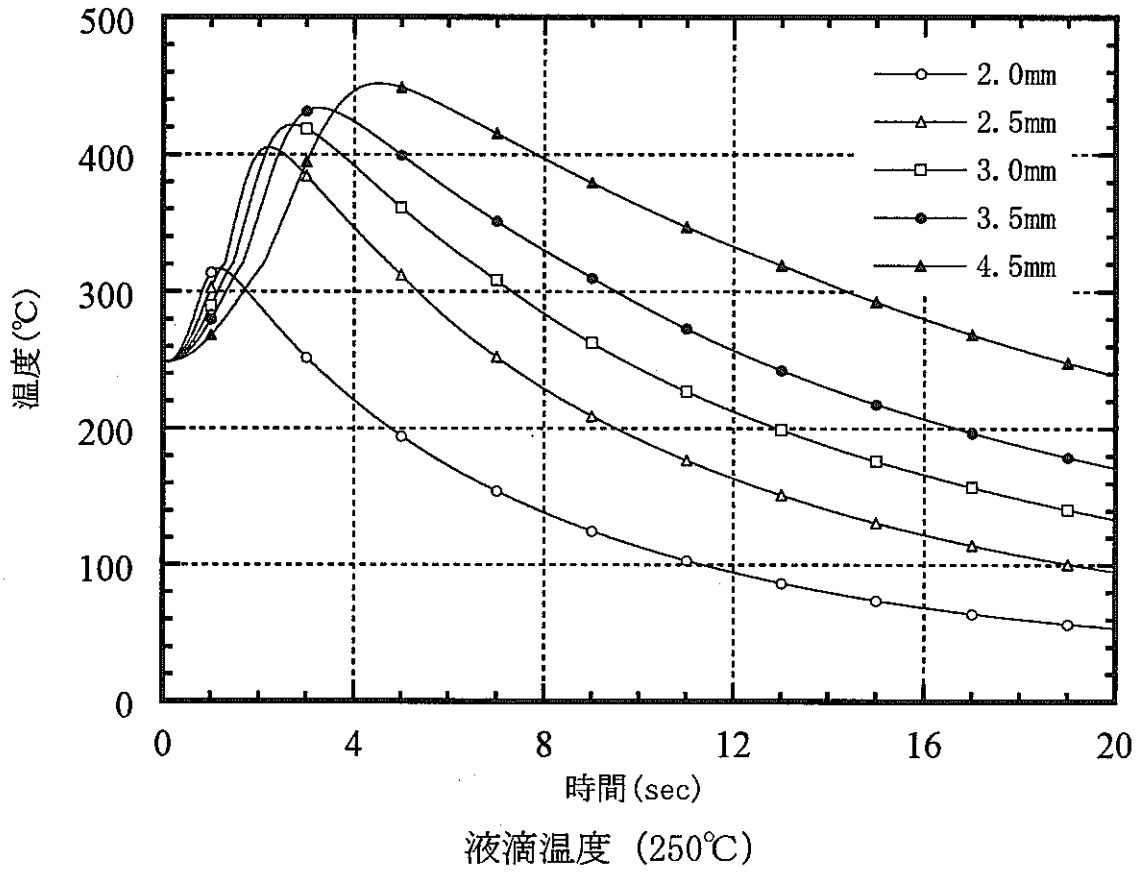


図 4-1 液滴温度の時間変化 (初期温度 250°C)

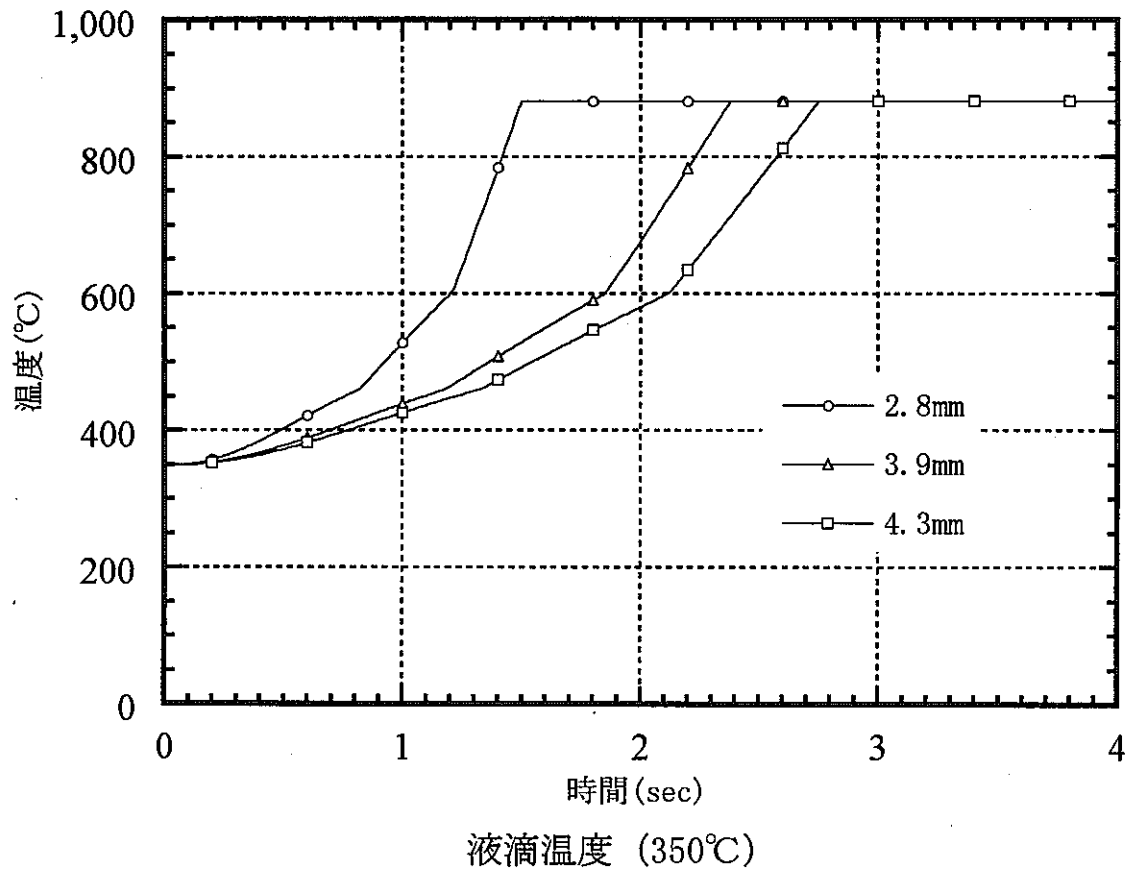


図 4-2 液滴温度の時間変化 (初期温度 350°C)

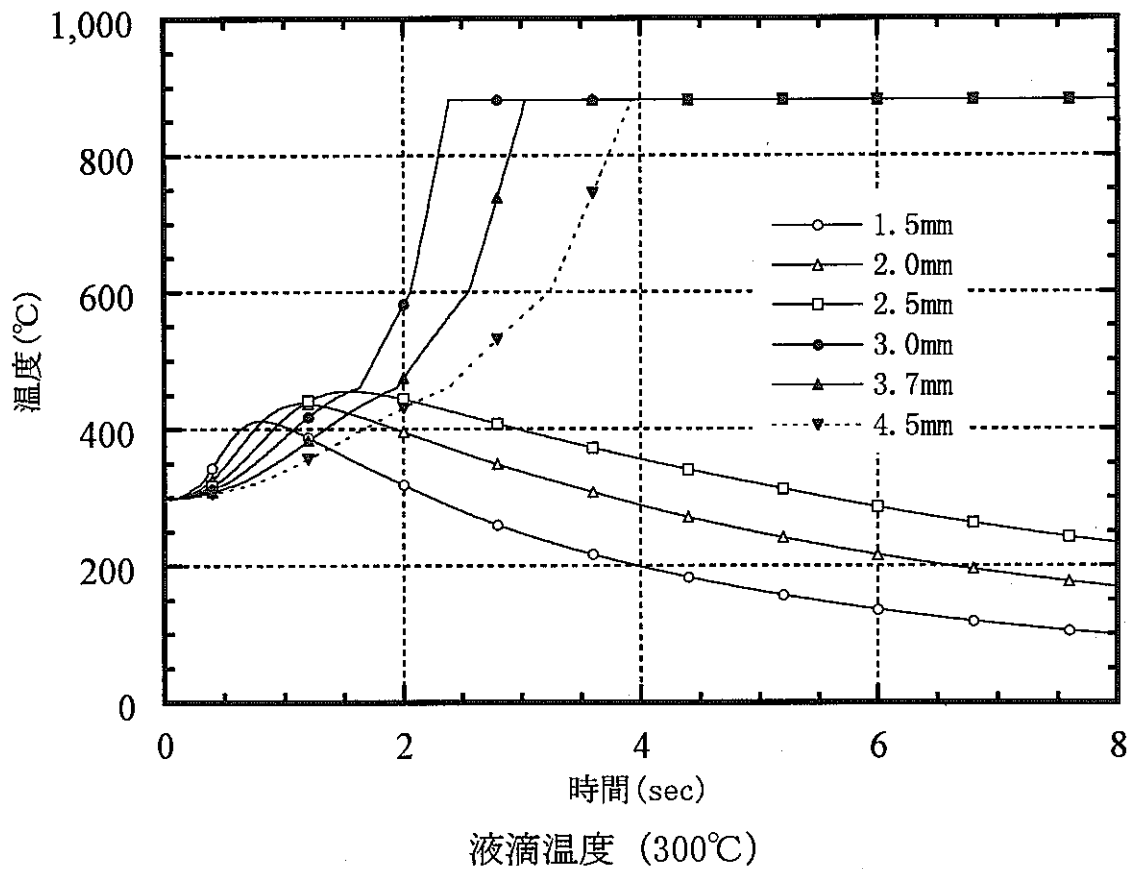
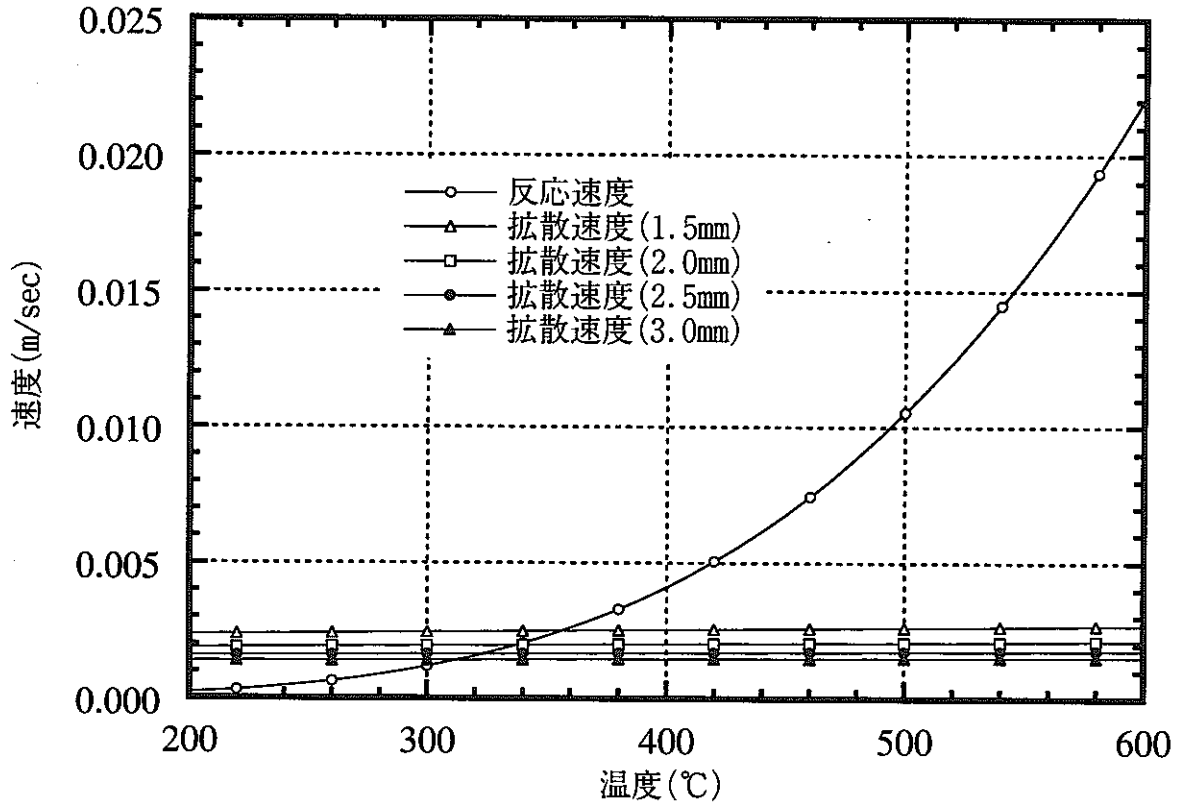


図 4-3 液滴温度の時間変化 (初期温度 300°C)



反応速度と拡散速度の比較

図 4-4 反応速度と拡散速度の比較

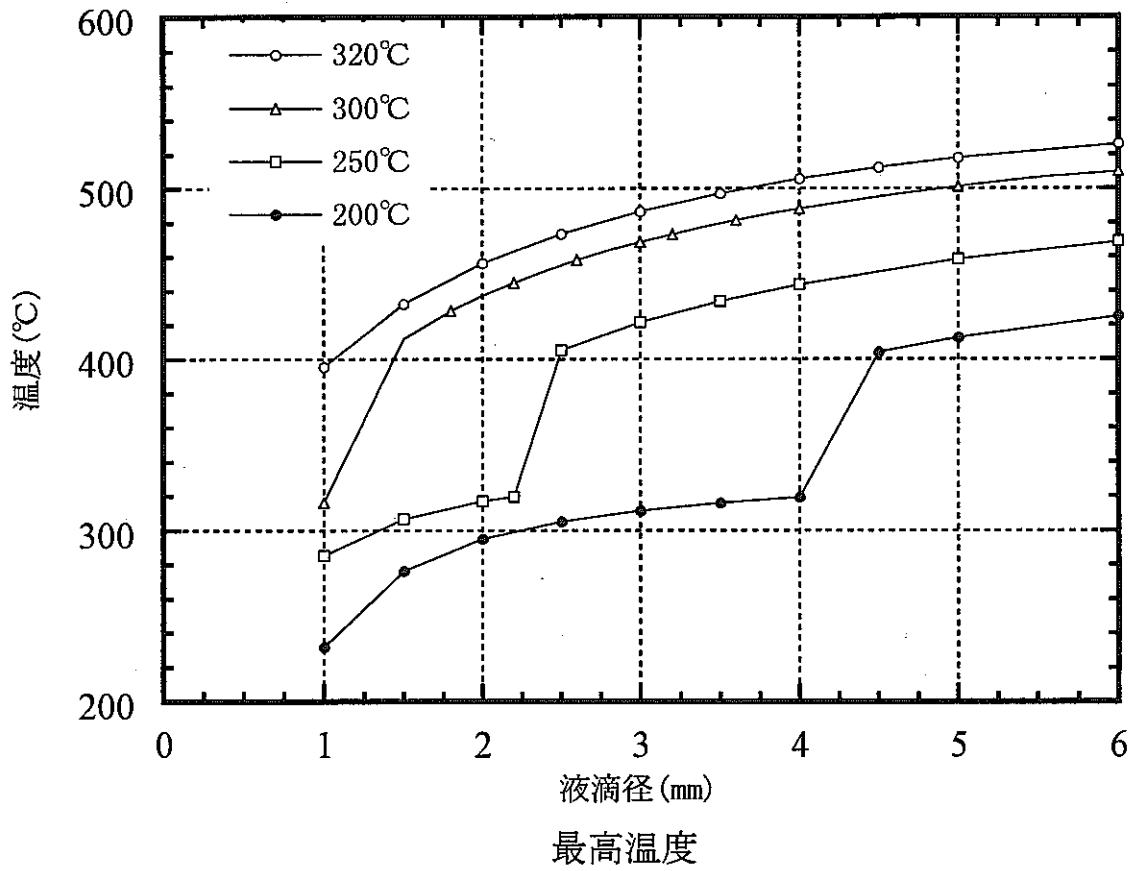


図 4-5 初期液滴径と液滴最高温度の関係

5. 結論

本研究ではナトリウム液滴の着火現象を解析するために、表面反応のモデルを提案した。そのモデルを高速炉のナトリウム燃焼安全評価コード SPHINCS に導入し、それを用いて静止液滴の燃焼実験を解析した。特に、着火現象に着目して液滴燃焼と表面反応のモデルの妥当性について考察した。その結果、液滴の初期温度と自発着火限界の関係や着火遅れ時間、水蒸気の影響などに関する実験結果を解析コードにより再現できることを示した。ここで提案したモデルにより、液滴の着火に至る過程が説明され、液滴表面での反応を適切にモデル化すれば着火限界と液滴直径、初期温度との関係を予測できることを確認した。

比較的低温におけるナトリウム燃焼の特徴は、以下の通りである。水蒸気が比較的多いときは水酸化ナトリウムの被膜が液滴表面に形成され、酸素とナトリウムとの反応を妨げる効果をもつ。その被膜は水酸化ナトリウムの融点 320℃で溶融する。水蒸気がないときには過酸化ナトリウムの被膜が液滴表面に形成されるが、酸化ナトリウムはナトリウムとの親和性に優れるため水酸化ナトリウムのように反応を抑制する効果は大きくはない。そして過酸化物の融点 460℃で溶融する。液体であるナトリウムでは、反応生成物の影響などがなければ液滴表面からのナトリウム蒸発量は十分に大きく、酸素の拡散供給が律速となる。ナトリウム液滴温度が上述した反応生成物の融点よりも低い場合には、液滴表面に反応生成物被膜が形成されるため、固体燃料の場合のように反応律速となる。

高速炉の安全評価の観点からは、これまでの研究により単一液滴の着火過程、燃焼量評価、スプレイ燃焼影響の評価に至るまで、SPHINCS のスプレイ燃焼モデルの検証はなされたと考える。現象論的には、以下のデータ蓄積あるいは評価方法の確立により、解析コード群の精度評価を定量的に実施し、安全解析の不確定幅を示すことが可能になる。

- (1) 静止液滴燃焼による着火前過程の反応率測定（拡散律速の物質伝達率の妥当性、強制対流効果、液滴温度、表面反応速度定数の測定）。
- (2) 液滴の着火温度と燃焼速度に及ぼす周囲雰囲気などの影響（雰囲気温度、酸素濃度、強制対流流速、液滴径）に関する検証データ取得。
- (3) スプレイ燃焼については現状の評価が燃焼量を過大に評価していると考えられる。液滴群の直径分布関数の妥当性評価、液滴間相互作用が燃焼に及ぼす影響（群燃焼）。

6. 参考文献

- [1] 山口 彰、大平 博昭、村松 壽晴、飯田 将雄、ナトリウム燃焼の機構論的解析手法の開発、PNC TN9410 97-040,1997 年 4 月
- [2] 山口 彰、ナトリウム燃焼解析評価手法の開発 (6)、全体概要と解析コード体系、1998 年原子力学会春の年会、H39
- [3] 大野 修司、川田 耕嗣、宮原 信哉、ナトリウム漏洩燃焼に関する研究、動燃技報 92, pp18-31, 1994
- [4] 橋本 昭彦、山口 彰、岡部 綾夫、ナトリウム燃焼解析評価手法の開発 (11)、プールおよびスプレイ燃焼実験解析による SPHINCS の検証、1998 年原子力学会秋の大会、G12
- [5] 橋本 昭彦、山口 彰、大平 博昭、ナトリウム燃焼解析評価手法の開発 (8)、多セル統合燃焼解析コード SPHINCS の検証、1998 年原子力学会春の年会、H41
- [6] 西村 正弘、二上 敏、川田 耕嗣、他、ナトリウムプール燃焼実験 (Run-F7) 中間報告、PNC TN9410 98-074、1998 年 8 月
- [7] 山口 彰、田島 雄次、ナトリウム燃焼解析評価手法の開発 (15)、SPHINCS コード検証と小漏洩時のライナ温度評価、1999 年原子力学会春の年会、I31
- [8] 山口 彰、田島 雄次、液体ナトリウムのスプレイ液滴燃焼挙動、第 37 回燃焼シンポジウム (1999)
- [9] 佐藤 研二、静止ナトリウム液滴燃焼基礎実験、PNC TJ9807 98-001、1998 年 8 月
- [10]山口 彰、田島 雄次、SPHINCS コードのスプレイ燃焼モデルの開発と検証 液滴燃焼実験解析と技術課題の抽出、JNC TN9400 99-059 (1999)
- [11] Chiger, N., Energy, Combustion, and Environment, Mc-Graw Hill (1981)
- [12]大竹 一友、藤原 俊隆、燃焼工学、コロナ社 (1985)
- [13]Richard, J.R., Delbourgo, R., Laffitte, P., Spontaneous Ignition and Combustion of Sodium Droplets in Various Oxidizing Atmosphere at atmospheric Pressure, 12th Symposium (International) on Combustion, pp.39-48 (1968)
- [14]Spalding, D.B., Some Fundamentals of Combustion, Butterworths, London, England (1955)
- [15]Tsai, S.S., Surface Oxidization Process Prior to Ignition of a Sodium Droplet, Trans Am. Nucl. Soc., Vol.27, 524 (1977)

- [16] Ranz, W.E., and Marshall, W.R., Evaporation from Drops, Chem. Eng. Progr., Vol.48, No.4, pp.173-180 (1952)
- [17] 北川 徹三、小木曾 千秋、液体ナトリウムの発火および燃焼現象の研究、安全工学、Vol.7、No.1 (1968)
- [18] 湯浅 三郎、ナトリウムの着火の研究 —自発着火限界温度—、第 19 回燃焼シンポジウム、(1981)
- [19] S. Yuasa, Spontaneous Ignition of Sodium in Dry and Moist Air Streams, 20th Symposium (International) 恩 Combustion Institute, pp1869-1876, (1984)
- [20] 廖 赤虹、斎藤 直、鶴田 俊、600~700℃におけるナトリウムプールの着火挙動、火災学会論文集、A-18 (1999)
- [21] 高橋 和雄、床井 博見、他、ナトリウム液滴生成実験、PNC TJ9124 98-003、1998 年 1 月
- [22] 宮原 信哉、荒 邦章、ナトリウム液滴落下燃焼実験 - 予備的実験の評価 -、PNC TN9410 98-065、1998 年 8 月
- [23] K. Takahashi, M. Uetake, and S. Itooka, Development of Apparatus for Forming Sodium Liquid Droplets, 7th Intl. Conf. On Nuclear Engineering, Tokyo, (1999)
- [24] 佐藤 研二、静止ナトリウム液滴の自発着火現象、第 36 回燃焼シンポジウム、D321(1998)
- [25] 小林 清志、荒木 信幸、牧野 敦、機械工学基礎講座 燃焼工学 —基礎と応用—、理工学社(1988)
- [26] 日本化学会、化学便覧 基礎編Ⅱ、pp1120 丸善株式会社(1975)
- [27] 岡野 靖、山口 彰、ナトリウム燃焼解析評価手法の開発 (13) —化学平衡計算コード BISHOP の開発と検証—、日本原子力学会 1998 年秋の大会、G14