

ナトリウム燃焼挙動に関する研究（Ⅲ）  
－消防研究所／サイクル機構共同研究－  
(会議報告)

2003年3月



消防研究所  
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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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-Ken 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

© 消防研究所

(National Research Institute of Fire and Disaster)

2003

## ナトリウム燃焼挙動に関する研究（III）

### - 消防研究所／サイクル機構共同研究 -

独立行政法人消防研究所

核燃料サイクル開発機構

#### 要旨

高速炉における冷却材ナトリウム漏えい時の燃焼挙動に係わる研究に関して、これまでの工学的取り組みに加えて、現象論的にその挙動を解明していくことが重要である。

消防研究所と核燃料サイクル開発機構は、各自で実施しているナトリウム燃焼挙動に係わる基礎実験ならびに解析についての情報交換を定期的に行い、ナトリウム燃焼挙動に関する理解をより深めることを目的に、平成10年度から共同研究を実施している。

本報告書は、平成13～14年度の情報交換会議等の結果を取り纏めたものである。

---

本報告書は、消防研究所と核燃料サイクル開発機構との共同研究により実施した情報交換会議等の結果をまとめたものである。

主担当者： プロジェクト研究部 部長 斎藤 直 (H13年4月～H14年3月)  
特殊火災研究グループ長 鶴田 俊 (H14年4月～H15年3月)  
要素技術開発部 部長 和田 雄作

March, 2003

# Study on sodium combustion behavior (III)

- NRIFD/JNC Joint Research Project -

National Research Institute of Fire and Disaster  
Japan Nuclear Cycle Development Institute

## Abstract

On the research related to combustion behavior in coolant sodium leak in the fast reactor, it is important to phenomenologically clarify the behavior in addition to conventional engineering challenge.

National Research Institute of Fire and Disaster(NRIFD) and Japan Nuclear Cycle Development Institute(JNC) have done cooperative research since the 1998 fiscal year for the purpose of deepening understanding on the sodium combustion behavior by the information exchange on basic experiment and analysis of sodium combustion behavior carried out in each institute.

This report coordinated results such as information exchange conference in the 2001 ~ 2002 fiscal year.

---

This report arranged results such as information exchange meetings carried out by cooperative research between NRIFD and JNC.

The chief staffs : Project Research Division director Naoshi Saito (2001.4~2002.3)

Special Fire Research Group leader Takashi Tsuruda (2002.4~2003.3)  
Advanced Technology Division director Yusaku Wada

## 目次

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1.はじめに.....                        | 1  |
| 2.共同研究検討会 .....                    | 2  |
| 3.共同研究成果 .....                     | 7  |
| 4.おわりに.....                        | 10 |
| 5.謝辞.....                          | 11 |
| Appendix-I 第39回燃焼シンポジウム講演論文 .....  | 13 |
| Appendix-II 第40回燃焼シンポジウム講演論文 ..... | 27 |
| Appendix-III 燃焼シンポジウム以外の講演論文 ..... | 43 |

## 1. はじめに

高速炉における冷却材ナトリウム漏洩事故時の燃焼挙動に関しては、これまでの工学的取り組みに加えて、現象論的にその挙動を解明していくことが重要である。

消防研究所と核燃料サイクル開発機構（以下、サイクル機構）は、共同研究契約を締結し、平成13年8月1日から平成15年3月31日までの約2年間、両機関で各々実施しているナトリウム燃焼挙動にかかる基礎実験ならびに解析について定期的な情報交換を行い、ナトリウム燃焼挙動に関する理解を深め共通認識を得ることを目的とする共同研究を実施した。

両機関で実施した研究テーマは以下の通りである。

### (1) 金属ナトリウムの消火（消防研究所）

消火残渣の発火機構の解明、および粉末消火剤による消火と消火残渣の発火抑制機能の評価を行う。

### (2) 液体金属ナトリウム液滴の燃焼挙動（消防研究所）

液滴燃焼の基本的特性を解明する。

### (3) プール燃焼挙動および液滴燃焼挙動（サイクル機構）

ナトリウムプールの着火挙動、鎮火現象、燃焼速度等およびナトリウム液滴の着火現象、燃焼速度、落下速度等の基本的な燃焼現象と特性に関する実験的知見を得る。

### (4) ナトリウム燃焼詳細解析による燃焼挙動（サイクル機構）

ナトリウムのプール燃焼時および液滴燃焼時の化学反応、熱・物質移行挙動等に関する解析的知見を得る。

本報告書は、これらに係わる共同研究の成果を取り纏めたものである。

## 2. 共同研究検討会

両機関で実施した研究内容についての情報交換は、契約期間中に 5 回の共同研究検討会を開催して行った。以下にその概要を述べる。

### (1) 第 1 回共同研究検討会

日 時 : 平成 13 年 12 月 27 日 (木) 13:30~17:20

場 所 : サイクル機構大洗工学センター要素技術開発部会議室

出席者 : 斎藤 直 (消防研究所プロジェクト研究部 部長)

鶴田 俊 (同 基盤研究部特殊火災研究グループ グループ長)

牧野 敦 (同 共同研究者 静岡大学工学部教授)

早野 瞳彦 (サイクル機構 大洗工学センター 副所長)

和田 雄作 (同 要素技術開発部 部長)

宮原 信哉 (同 熱化学安全試験グループ サブリーダー)

大野 修司 (同 副主任研究員)

石川 浩康 (同 研究員)

堂田 哲広 (同 職員)

佐藤 研二 (同 嘱託 東邦大学理学部教授)

加藤 一憲 (同 業務協力員 原子力技術株式会社)

山口 彰 (同 流体計算工学研究グループ グループリーダー)

高田 孝 (同 副主任研究員)

前田 清彦 (同 高速増殖炉もんじゅ建設所 技術主席)

佐々木和一 (同 国際技術センター実技訓練グループ サブリーダー)

配付資料 : ① 「ナトリウム燃焼及びソースタームに関する研究」  
(安全研究年次計画)

② 山口、他、「対向流拡散燃焼とエアロゾル生成輸送挙動の数値シミュレーション」

③ 堤、他、「ナトリウム液滴の着火遅れ時間に関する研究」

④ 石川、他、「ナトリウム燃焼残渣の安定化」

⑤ 廖、他、「アルゴン-空気雰囲気におけるナトリウムの燃焼挙動」

⑥ 鶴田、他、「単原子分子雰囲気中のナトリウム火炎」

⑦ 高田、他、「火災時における部屋間対流通気の数値解析」

議 事 : ① 消防研究所の斎藤プロジェクト研究部長から、平成 14 年 7 月の  
国際燃焼シンポジウムに向けた準備として、最近の海外投稿論文

の和文抄録集を作成する旨の説明があり、サイクル機構分の作成依頼があった。

- ②新たな契約に基づいた共同研究を平成13年度から2年契約で開始するにあたり、消防研究所とサイクル機構の両機関におけるナトリウム燃焼研究の計画概要を紹介した。
- ③第38回燃焼シンポジウムで講演した以下の研究成果について発表があり、討議を行った。
  - ・対向流拡散燃焼とエアロゾル生成輸送挙動の数値シミュレーション（サイクル機構）
  - ・ナトリウム液滴の着火遅れ時間に関する研究（静岡大学）
  - ・ナトリウム燃焼残渣の安定化（サイクル機構）
  - ・アルゴン-空気雰囲気におけるナトリウムの燃焼挙動（消防研究所）
  - ・単原子分子雰囲気中のナトリウム火炎（消防研究所）
  - ・火災時における部屋間対流通気の数値解析（サイクル機構）
- ④次回検討会は、消防研究所の「原子力施設の消防防災技術に関する研究」（受託研究）に関する外部への報告会を兼ねる形で、3月14日に東京で開催することとした。

## (2) 第2回共同研究検討会

日 時：平成14年3月14日（木） 13:30-17:00

場 所：スクワール麹町 3F 華の間

出席者：平野 敏右（消防研究所 理事長）

    斎藤 直（同 プロジェクト研究部 部長）

    鶴田 俊（同 基盤研究部特殊火災研究グループ グループ長）

    廖 赤虹（同 重点研究支援協力員）

    前田 清彦（サイクル機構 もんじゅ 主席）

    和田 雄作（同 大洗工学センター要素技術開発部 部長）

    山口 彰（同 流体計算グループ グループリーダー）

    宮原 信哉（同 熱化学安全試験グループ サブリーダー）

    大野 修司（同 副主任研究員）

配布資料：①鶴田、他、「ナトリウム火災と窒素消火」

    ②牧野、「液体金属ナトリウム液滴の燃焼挙動」

    ③大野、「ナトリウム燃焼残渣の安定化に関する実験」

    ④山口、「ナトリウム燃焼の数値シミュレーション」

- 議事：①平成13年度のナトリウム燃焼実験研究として、ナトリウム燃焼残渣の安定化実験を紹介した。  
②第1回検討会で話題となった「 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の分析」に関して、消防研側の分析方法詳細資料をサイクル機構へ送付いただくことを確認した。  
③次回検討会を平成14年6月頃に開催することとした。

(3) 第3回共同研究検討会

日時：平成14年7月5日（金）13:30～17:00

場所：サイクル機構大洗工学センター要素技術開発部会議室

出席者：鶴田俊（消防研究所基盤研究部特殊火災研究グループ

グループ長）

廖赤虹（同 特殊火災研究グループ 重点研究支援協力員）

牧野敦（同 共同研究者 静岡大学工学部教授）

斎藤直（消防研究所 フェロー

サイクル機構 本社 安全推進本部 嘴託）

渡辺智夫（同 国際技術センター実技訓練グループ）

官原信哉（同 要素技術開発部熱化学安全試験グループ

サブリーダー）

大野修司（同 副主任研究員）

石川浩康（同 研究員）

堂田哲広（同 職員）

佐藤研二（同 嘴託 東邦大学理学部教授）

山口彰（同 流体計算工学研究グループ グループリーダー）

高田孝（同 副主任研究員）

配付資料：①牧野、「金属ナトリウムの燃焼と消火に関する基礎的研究」

②廖、他、単原子ガス中でのアルカリ金属の発光に関するジャーナル（中国の「光電子・激光」）掲載予定論文

③鶴田、他、「単原子分子雰囲気中のナトリウム火炎」

④鶴田、他、アルカリ金属関連の平成14年度研究計画

⑤佐藤、「ナトリウム静止液滴燃焼実験の状況」

⑥石川、「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確証実験」

⑦山口、「燃焼エアロゾル挙動シミュレーションとエアロゾルの放出割合評価」

議事：①両機関で進められている研究について、配布資料等に基づき発表または状況報告があり、討議を行った。  
②次回検討会は、消防研究所において平成14年11月8日に開催することとした。

(4) 第4回共同研究検討会

日時：平成14年11月8日(金) 13:30-17:00  
場所：消防研究所 情報管理棟1階大会議室  
出席者：  
前田清彦（核燃料サイクル開発機構技術主席）  
和田雄作（同 要素技術開発部長）  
三宅 収（同 要素技術開発部新技術開発試験グループリーダー）  
宮原信哉（同 要素技術開発部熱化学安全試験グループリーダー）  
大野修司（同 副主任研究員）  
石川浩康（同 副主任研究員）  
堂田哲広（同 研究員）  
高田 孝（同 要素技術開発部流体計算工学研究グループ 副主任研究員）  
斎藤 直（消防研究所 フェロー、核燃料サイクル開発機構本社  
安全推進本部 嘴託）  
鶴田 俊（消防研究所 基盤研究部特殊火災研究グループ長）  
廖 赤虹（同 特殊火災研究グループ 重点研究支援協力員）  
牧野 敦（静岡大学工学部教授）  
石塚 悟（広島大学大学院工学系研究科教授）  
角田敏一（大阪市立大学大学院工学系研究科教授）

配布資料：  
①第4回消防研究所/核燃料サイクル開発機構共同研究検討会開催について  
②第3回共同研究検討会 議事録（案）  
③牧野、「ナトリウム液滴の着火遅れ時間に及ぼす酸素濃度、液滴直径、温度、相対速度の影響」  
④堂田、「ナトリウム液滴の落下燃焼挙動に関する実験研究（第3報）」  
⑤石川、「ナトリウム燃焼残渣の安定化（2）」  
⑥鶴田、「ナトリウムプール上の蒸気層の構造に関する研究」  
⑦佐藤、「静止ナトリウム液滴の自発着火過程の温度測定」  
⑧廖、「溶融ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との接触挙動」

議事：①燃焼学会ナトリウム消火の調査委員会石塚悟教授、角田敏一教授を紹介した。  
②前回の共同研究検討会以降の進捗状況について報告された。  
③配布資料等に基づき発表、討論が行われた。  
④共同分析について検討を行った。  
⑤本年度の研究報告会を年度末に行うこととした。  
⑥共同分析等の作業の進行に応じ、次回共同研究会開催を打ち合わせることとした。

#### (5) 第5回共同研究検討会

日時：平成15年3月26日(水) 13:30-17:00  
場所：スクワール麹町5F芙蓉の間（東京都千代田区麹町6丁目6番地）  
出席者：  
宮原信哉（同 要素技術開発部熱化学安全試験グループリーダー）  
大野修司（同 副主任研究員）  
石川浩康（同 副主任研究員）  
堂田哲広（同 研究員）  
齊藤直（消防研究所 フェロー、核燃料サイクル開発機構本社  
安全推進本部 嘴託）  
鶴田俊（消防研究所基盤研究部特殊火災研究グループ長）  
廖赤虹（同 特殊火災研究グループ 重点研究支援協力員）  
牧野敦（静岡大学工学部教授）

配布資料：  
①中規模燃焼実験装置等の作成 鶴田俊  
②ナトリウム消火残さの分析実験 廖赤虹  
③液体金属ナトリウム液滴の着火遅れと着火限界 牧野敦  
④サイクル機構におけるナトリウム燃焼関連研究  
（1）落下液滴、静止液滴、安定化実験 大野修司  
⑤サイクル機構におけるナトリウム燃焼関連研究  
（2）マルチスケール CFD コードシステムの開発 山口彰

議事：両機関で進められている研究について、配布資料等に基づき発表  
または状況報告があり、討議を行った。

### 3. 共同研究成果

本共同研究の成果は、平成 13 年 11 月 21 日（水）～11 月 23 日（金）に「慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス」にて開催された日本燃焼学会第 39 回燃焼シンポジウム、および平成 14 年 12 月 4 日（水）～12 月 6 日（金）に「グランキューブ大阪（大阪国際会議場）」にて開催された日本燃焼学会第 40 回燃焼シンポジウムにおいて、以下のとおり発表した。

#### 日本燃焼学会第 39 回燃焼シンポジウム

A 3 2 : 火災（I） 10:30～11:50

[座長 佐宗 祐子（消防研）]

A 3 2 1 ナトリウム液滴の着火遅れ時間に関する研究

\*堤 規之（静大工） 牧野 敦（静大工）

A 3 2 2 ナトリウム燃焼残渣の安定化

\*石川 浩康（サイクル機構） 大野 修司（サイクル機構）

官原 信哉（サイクル機構）

A 3 2 3 単原子分子霧囲気中のナトリウム火炎

\*鶴田 俊（消防研） 廖 赤虹（消防研）

斎藤 直（消防研）

A 3 3 : 火災（II） 12:40～14:20

[座長 井田 民男（近大理工）]

A 3 3 1 アルゴン-空気霧囲気におけるナトリウムの燃焼挙動

\*廖 赤虹（消防研） 鶴田 俊（消防研）

斎藤 直（消防研）

A 3 4 : 火災（III） 14:30～15:50

[座長 佐藤 研二（東邦大理）]

A 3 4 4 火災時における部屋間対流通気の数値解析

\*高田 孝（サイクル機構） 山口 彰（サイクル機構）

B 1 2 : 層流燃焼 (II) 13:00~14:20  
[座長 城戸 裕之 (九大工) ]

B 1 2 1 対向流拡散燃焼とエアロゾル生成輸送挙動の数値シミュレーション  
\*山口 彰 (サイクル機構) 田嶋 雄次 (ENO 数値解析リサーチ)

日本燃焼学会第 40 回燃焼シンポジウム

B 3 4 : ナトリウム燃焼 14:25~15:45  
[座長 石塚 悟 (広島大学) ]

B 3 4 1 ナトリウム液滴の落下燃焼挙動に関する実験研究 (第 3 報)  
\*堂田 哲広 (サイクル機構) 大野 修司 (サイクル機構)  
宮原 信哉 (サイクル機構)

B 3 4 2 ナトリウム液滴の着火遅れ時間に及ぼす酸素濃度、液滴直径、温度、  
相対速度の影響  
\*深田 博一 (静大工) 牧野 敦 (静大工)  
堤 規之 (静大工)

B 3 4 3 ナトリウムプール上の蒸気層の構造に関する研究  
\*鶴田 俊 (消防研) 廖 赤虹 (消防研)

B 3 4 4 ナトリウム燃焼残渣の安定化 (2)  
\*石川 浩康 (サイクル機構) 大野 修司 (サイクル機構)  
宮原 信哉 (サイクル機構)

P 3 : ポスター(3) 13:40~14:15 [掲示 : 10:35~15:45]  
[座長 千田 二郎 (同志社大学) ]

P 3 1 5 溶融ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との接触挙動  
\*廖 赤虹 (消防研) 鶴田 俊 (消防研)

P 3 1 6 静止ナトリウム液滴の自発着火過程の温度測定  
\*佐藤 研二 (東邦大) 酒井 康弘 (東邦大)  
大野 修司 (サイクル機構)

これらの講演論文を Appendix—I および II に示す。

この他にも、下記の学会発表および論文投稿を行った。

- 1) 廖赤虹、鶴田俊、斎藤直、「溶融ナトリウムの酸化雰囲気暴露時間と生成物の組成」、平成 13 年度日本火災学会研究発表会概要集、318-321、2001.
- 2) 廖赤虹、鶴田俊、斎藤直、「窒素で消火したナトリウム燃焼残渣の成分分析」、平成 14 年度日本火災学会研究発表会概要集、84-87、2002.
- 3) Akira Yamaguchi, Yuji Tajima, Numerical investigation of mass and heat transfer in sodium pool combustion, Numerical Heat Transfer, Part A, 41: 697-709, 2002.
- 4) Akira Yamaguchi, Takashi Takata, and Yasushi Okano, Numerical methodology to evaluate fast reactor sodium combustion, Nuclear Technology, vol. 136, Dec. 2001.
- 5) Akira Yamaguchi and Yuji Tajima, Liquid metal pool combustion analysis coupled with aerosol dynamics, Twenty-ninth international symposium on combustion, 69, July 21-26, 2002 (poster presentation).
- 6) Takashi Takata and Akira Yamaguchi, Computational study on buoyancy-driven natural ventilation between adjoining rooms, Twenty-ninth international symposium on combustion, 70, July 21-26, 2002 (poster presentation).
- 7) Takashi Tsuruda, Liao Chihong, and Naoshi Saito, Light emission from sodium vapor in monoatomic gases, Twenty-ninth international symposium on combustion, 71, July 21-26, 2002 (poster presentation).
- 8) Hiroyasu Ishikawa, Shuji Ohno and Shinya Miyahara, Experimental study of prevention measures against sodium combustion residuum reignition, Twenty-ninth international symposium on combustion, 76, July 21-26, 2002 (poster presentation).

以上のうち、1)、2)、5) ~8) を Appendix-III に示す。

#### 4. おわりに

本共同研究は、高速炉における冷却材ナトリウム漏えい時の燃焼挙動をより現象論的に解明していくため、消防研究所と核燃料サイクル開発機構が各々実施しているナトリウム燃焼挙動に係わる基礎実験ならびに解析についての情報交換を定期的に行い、ナトリウム燃焼挙動に関する理解を深めるとともに共通認識を得ることを目的として行ったものである。

ナトリウム液滴燃焼については、液滴初期温度、酸化剤中の酸素濃度、初期液滴直径、空気流速等が着火挙動に及ぼす影響、また、燃焼するナトリウム液滴の落下運動、ナトリウム燃焼量等についての知見を得ることができた。ナトリウムプール燃焼については、燃焼残渣の再着火挙動および安定化に関する実験的知見、エアロゾル挙動の解析的知見等を得ることができた。これらの成果は共同研究検討会で討論するとともに、燃焼シンポジウムの場で公表し、燃焼研究分野における多数の専門家らに議論およびアドバイスしていただいた。ナトリウム燃焼挙動の理解を促進させるため、今後も継続して本共同研究を行う予定である。

本共同研究がナトリウム利用に係わる関係者と行政機関への情報提供、ナトリウムを取扱う作業者および一般公衆の安全確保、学術分野における工学的知識の拡充に貢献することを願う。

## 5. 謝辞

本共同研究の実施にあたっては、消防研究所およびサイクル機構の関係者のみならず、静岡大学工学部牧野研究室および東邦大学理学部佐藤研究室の皆様に多大なご協力を頂きました。共同研究報告書をまとめるにあたり、これらの方々に深く感謝の意を表します。

Appendix- I 第39回燃焼シンポジウム講演論文

A321

## ナトリウム液滴の着火遅れ時間に関する研究

### Research on the ignition delay time of sodium droplet

機・学 \*堤 規之 (静大院) 燃機・正 牧野 敏 (静大工)

Noriyuki TSUTSUMI and Atsushi MAKINO

Department of Mechanical Engineering Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

#### 1. 結論

ナトリウムは熱交換器における高性能媒体として位置づけられており、高速増殖炉の冷却材等に用いられている。しかし、周知のとおりアルカリ金属であるナトリウムは活性に富み、高温になると常温の空気中で自己着火し燃焼する。

このようなナトリウムの燃焼に関して、大規模な漏洩実験や火災実験<sup>(1)(2)</sup>などが行われてきたものの、ナトリウムの燃焼挙動の把握、燃焼機構の解明という立場での研究<sup>(3)(4)</sup>は少なく、ナトリウム燃焼は燃焼学的には未解明な点が数多く残されている。しかも、この理由故にナトリウム火災防止対策は十分に確立されていないのが現状である。

そこで本研究では、ナトリウムの燃焼を燃焼学的に解明することを目指し、落下するナトリウム液滴の着火遅れ時間を測定し、ナトリウム液滴の着火に及ぼす、液滴の初期温度、酸化剤中の酸素濃度、初期液滴直径の影響を実験的に調べることとする。

#### 2. 実験装置および実験方法

図1に実験装置の概要を示す。実験装置は、燃焼室、ナトリウム液滴生成装置(通称アキュラジエッター)、ヒーター、酸素濃度計、および燃焼室内部の雰囲気をつくるための酸素、窒素ボンベからなる。燃焼室は1辺125 mmの正方形断面で全長約1.5 mの筒型である。グローブボックス内は窒素で満たされ、燃焼室とは仕切弁で区切られている。燃焼室には窒素と酸素の混合気(水蒸気濃度5 ppm以下)を流し、ポンプで燃焼ガスを排出している。ナトリウムはアキュラジエッタ一内で393 Kに加熱され溶融した後、窒素で加圧しながらバルブを開くことによりノズルから吐出される。ノズル部にはヒーターが取り付けられており最高773 Kまで任意に温度を変えることができる。そして、このヒーターの温度をナトリウムの初期温度とした。

液滴の撮影には、初期液滴測定用としてビデオカメラ(シャッタースピード1/10000 s)に接写レンズを取り付け、窒素雰囲気中のナトリウム液滴を撮影した。着火遅れ時間測定用としてはビデオカメラ2台(シャッタースピード1/30 s)で燃焼室を上下に分割してそれぞれ撮影した。撮影した画像はコンピュータに取り込み解析を行った。その際、液滴の落下速度が極端に違うものや、液滴が斜めに落下したもの、複数の液滴が着火しているようなものは測定しないものとした。

液滴の速度は燃焼室内においてほぼ一定で約2.0 m/sであった。また、燃焼室内における酸化剤の流速は約0.05 m/sで液滴との相対速度は一定であった。

また装置の制約上、着火遅れ時間の測定範囲は0.01 sが下限、0.72 sが上限である。

#### 3. 実験結果

##### 3.1 着火について

本実験において、着火は液滴の発光が目視により確認できたときとした。また、着火遅れ時間は、燃焼室に液滴が入ってから着火するまでの距離を、液滴の落下速度で割ったものとした。

着火後は発光が急激に強くなり、それとともに火炎の幅も広がっていき、準定的な燃焼状態へ移行していく。

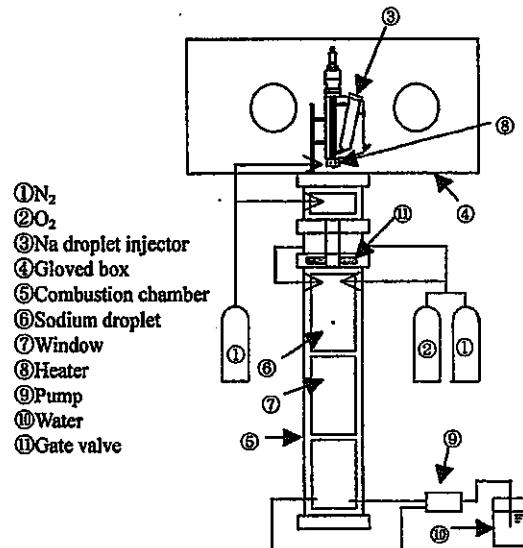


図1 実験装置

##### 3.2 初期温度の影響

図2に酸素濃度30 %における初期温度と着火遅れ時間の関係を示す。このときの初期液滴直径は約1.7 mmである。図中の●印は液滴が燃焼室を落下中に着火したことを、×印は着火しなかったことを示す。この図から673 K以下では着火が確認されず、773 Kにおいては燃焼室に入るとほぼ同時に着火が確認され、着火遅れ時間が初期温度に依存していることが分かる。今回の着火温度について、過去の報告<sup>(5)</sup>において573 Kで着火するとされているが、温度が食い違った理由として、液滴直径と相対速度の違いが考えられる。本実験では初期液滴直径は1.7 mmだったのに対して、過去のものは0.29 mmであった。また、相対速度が本実験では約2 m/sであったのに対して過去のものは約1 m/sであった。

##### 3.3 酸素濃度の影響

図3に723 Kと773 Kにおける酸素濃度と着火遅れ時間の関係を示す。このとき初期液滴直径は約1.9 mmである。図中○、●印は液滴が燃焼室を落下中に着火したことを、×、\*印は着火しなかったことを示す。この図から723 Kにおいては、酸素濃度減少するにつれて着火遅れ時間は増加し、酸素濃度10 %においては着火が確認されなかった。また、773 Kにおいては、酸素濃度10 %までは着火遅れ時間がほぼ0 sであり、酸素濃度が5 %では着火遅れ時間が増加した。

これは、723 Kにおいては、酸素濃度が高くなるほどナトリウムと反応する酸素の量が増加し、その反応熱により液滴の温度が上昇するため着火遅れ時間が短くなると考えられる。773 Kにおいては液滴の温度が高いため燃焼室に入り酸素と反応が始まるとすぐに着火に移行するため着火遅れ時間がほ

ば0 sになつたのではないかと考えられ、酸素濃度5%においては界面気の酸素の量が少ないために燃焼室に入り酸素と反応が始まつても、着火に移行するだけの反応熱がえられなかつたため、着火遅れ時間が増加したものと考えられる。

### 3.4 初期液滴直径の影響

図4に初期温度673 K、酸素濃度40%におけるナトリウムの初期液滴直径と着火遅れ時間の関係を示す。この図から初期液滴直径が2 mm以上では、直径が大きくなると着火遅れ時間が増加することがわかる。この原因としてはナトリウムの液滴直径が大きくなると液滴の体積が増加するため、ナトリウムと酸素の反応から得られる熱が液滴内部の温度上昇に費やされる量が増えるため、液滴表面での温度上昇が小さくなるためではないかと考えられる。また、液滴直径が2 mm以下においては着火遅れ時間が一定の値に収束しているよう見えるが、この原因としては、液滴直径が小さくなると上記とは逆の理由で、液滴の温度上昇は大きくなるが、液滴直径が小さくなるにつれて対流熱伝達による熱損失が大きくなるため、液滴の表面反応によって得られる熱と熱損失によつて逃げる熱がバランスしたため、着火遅れ時間は液滴の大きさによらず一定の値をとつたのではないかと考えられる。

Morewitz, et al.<sup>(4)</sup>の液滴温度828 K、液滴直径3.92 mmから7.18 mmの実験においては、初期液滴直径が大きくなるほど着火遅れ時間が大きくなつておつり、本研究ではこの傾向と一致する。

### 4. 結論

酸化剤中を落下するナトリウム液滴の着火遅れ時間について、液滴の初期温度、酸化剤中の酸素濃度、初期液滴直径をパラメータとした実験を行ない以下の結果を得た。

- (1) 初期温度、酸素濃度の増加により着火遅れ時間は減少する。
- (2) 初期温度673 K、酸素濃度40%において初期液滴直径が2 mm以上では初期液滴直径が大きくなるほど着火遅れ時間は増加する。

### 謝辞

本研究は消防研究所との共同研究によって実施されたこと、また、研究遂行に対して本学技官 島田和彦氏、本学学生 天野林太郎君、深田博一君の協力を得たことを記し、謝意を表します。

### 参考文献

- (1) 菊池、渡辺、松本、日本機械学会論文集（B編）、1900, pp.56-529.
- (2) Reullon. M and Mellottee. H., Combust. Sci. Technol., 46: 17-30 (1986).
- (3) Richard. J. R., et al, Proc. Comb. Inst., 14 :39-48 (1973).
- (4) Morewitz. H. A., et al., Nuclear Engineering and Design 42: 123-135 (1977).
- (5) 湯浅、後藤、第19回燃焼シンポジウム、1982, pp.229-231.
- (6) 斎藤、廖、鶴田、第36回燃焼シンポジウム、1998, pp.803-805.
- (7) 佐藤、酒井、第36回燃焼シンポジウム、1998, pp.809-811.
- (8) 浅井、牧野、荒木、第36回燃焼シンポジウム、1998, pp.818-820.

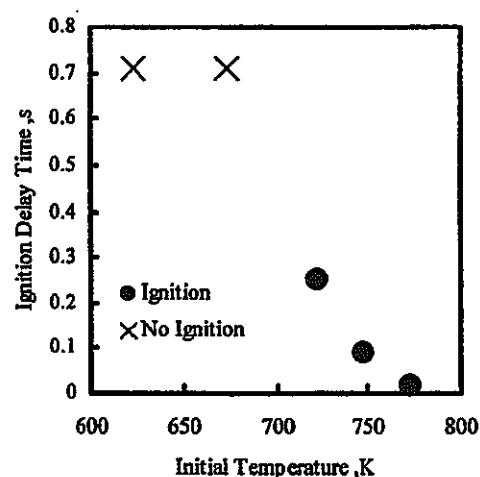


図2 初期温度と着火遅れ時間の関係

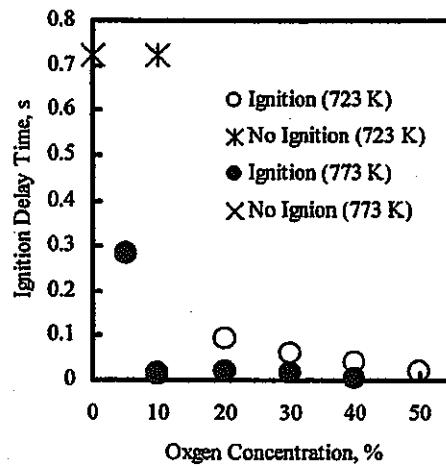


図3 酸素濃度と着火遅れ時間の関係

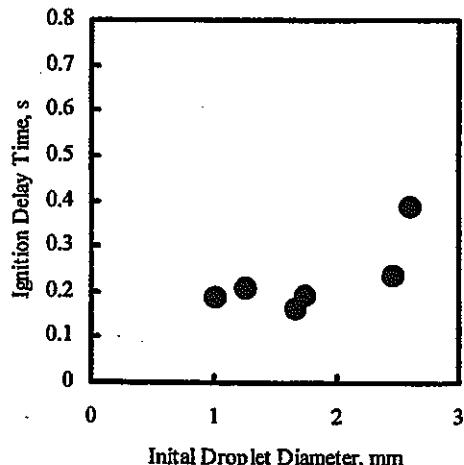


図4 初期液滴直径と着火遅れ時間の関係

## ナトリウム燃焼残渣の安定化

### The Stabilization of the Sodium Combustion Residuum

燃-正 \*石川 浩康 (サイクル機構)  
燃-正 宮原 信哉 (サイクル機構)

燃-正 大野 修司 (サイクル機構)

Hiroyasu ISHIKAWA\*, Shuji OHNO\* and Shinya MIYAHARA\*

\*O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute, O-arai, Ibaraki 311-1393, Japan

#### 1. まえがき

液体金属ナトリウム (Na) を冷却材として用いる原子炉において、Naが空気雰囲気中に漏れいし、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、Naの燃焼を窒素ガスにより途中で停止させた場合、未燃焼Naを含む燃焼残渣が50°C程度まで冷却するのを待って再び空気雰囲気とすると再着火があるり<sup>2,3)</sup>。ただし、この燃焼残渣の表面に温め炭酸ガスを反応処理させることにより再着火を防止できる(安定化処理)ことは、過去に報告<sup>3)</sup>した。

本研究では、これまでの実験事実を踏まえ、燃焼残渣の再着火の様相を観察しつつ、再着火防止の観点から安定化に関するパラメータ調査を実施したので報告する。

#### 2. 実験装置及び実験手順

##### (1) 実験装置

実験装置の概要を図1に示す。実験装置は試験容器、調整ガス供給ライン、及び排気ラインからなる。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、Na燃焼部が観察できるように直径が約90mmの石英ガラス窓を4方向に設けてあり、Naの燃焼、燃焼の強制停止、燃焼残渣の安定化を連続して目視確認と映像記録ができる。試験容器中央部にはマイクロヒーターを巻いた加熱ブロックを設置し、その上部にSUS304製のNa燃焼皿を配置することによってNaを加熱し、所定の温度とことができる。また、Na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する。

調整ガス供給ラインは、高純度の窒素 ( $N_2$ ) 、酸素 ( $O_2$ ) 、炭酸ガス ( $CO_2$ ) の各ボンベ、及び湿分 ( $H_2O$ ) 供給装置に接続しており、試験条件に合わせた所定の濃度と流量 (5~50l/min) で供給することができる。また、排気ラインはNa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、ガス濃度 ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) と露点温度を計測した後、大気放出させる。

##### (2) 実験手順

###### ①実験準備

試験容器内のガス純度及び露点温度を確認した後、Naをグローブ付のビニールバック (高純度アルゴン雰囲気) を用いて燃焼皿の上にセットする。このNaは予め高純度アルゴンのグローブボックスで秤量しておいたものを用いる。

###### ②初期燃焼及び燃焼抑制

約20l/minの流速の窒素供給下でNaを一旦600°Cまで加熱することにより、Na表面の極微量の酸化物をブール底面に沈降させ、ブール表面のNa純度を高くる。その後加熱を停止させることによりNaを着火条件である507°Cまで降下させ、約20l/minの空気 ( $O_2$ :21%, 乾気が絶対湿分濃度12000ppm) を供給することにより着火させる。10秒間燃焼させた後、 $O_2$ を所定の濃度 (1, 3, 9%) に調整した $N_2$ ベースの燃焼抑制ガスを約20l/minで90秒間供給することによりNaの燃焼を強制的に停止させ、その後 $N_2$ ガス雰囲気で冷却する。

###### ③再着火の確認

燃焼残渣の温度を約50°Cに保ち、約20l/minの $N_2$ から約

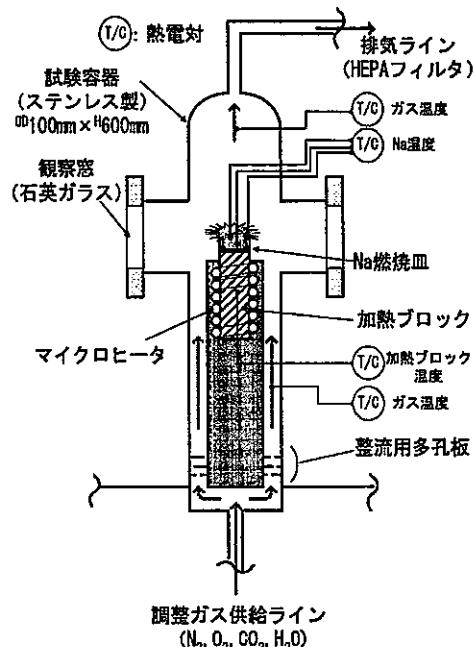


図1 Na燃焼残渣安定化試験装置

20l/minの空気 ( $O_2$ :21%, 乾気が絶対湿分濃度12000ppm) に切りかえることにより再着火の有無を確認する。

###### ④安定化処理

再着火を起こす燃焼残渣を①②の方法で作成し、約50°Cまで冷却した後、安定化ガス (絶対湿分濃度:6000, 20000, 30000ppm,  $CO_2$ :2, 4, 8%,  $O_2$ :1, 3, 9%, 残り $N_2$ ) を供給し、一定時間反応させて安定化処理する。

###### 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、 $N_2$ 雰囲気から空気雰囲気 ( $O_2$ :21%, 乾気が絶対湿分濃度12000ppm) に切りかえることにより着火の有無を確認する。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Naが最終的に着火する温度を確認することにより安定化の成功の可否を判断する。

###### ⑥サンプリング

サンプリング対象物 (安定化物もしくは燃焼残渣) を高純度ガスで充分冷却した後、先に用いた高純度アルゴン雰囲気のビニールバックを用いて回収し、グローブボックス内で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する。混合したサンプルをアルゴン雰囲気とした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する。

#### 3. 実験結果と考察

##### (1) 初期燃焼及び燃焼抑制条件と再着火の有無

初期燃焼及び燃焼抑制条件の違いによる再着火の有無を表1

表1 初期燃焼及び燃焼抑制条件の違いと再着火の有無

| ケース No. | 初期燃焼条件    |      |      | 燃焼抑制ガス中のO <sub>2</sub> 濃度 | 再着火の有無 | 燃焼残渣中のNa割合 |
|---------|-----------|------|------|---------------------------|--------|------------|
|         | 湿分濃度      | 燃焼皿深 | 燃焼皿径 |                           |        |            |
| S-1     | 乾気        | 8mm  | 16mm | 3%                        | 有      | 約50wt%     |
| S-2     | 15000vppm | 8mm  | 16mm | 3%                        | 有      | 約60wt%     |
| S-3     | 30000vppm | 8mm  | 16mm | 3%                        | 有      | -          |
| S-4     | 48000vppm | 8mm  | 16mm | 3%                        | 有      | -          |
| S-5     | 乾気        | 16mm | 16mm | 3%                        | 無      | 約90wt%     |
| S-6     | 乾気        | 8mm  | 32mm | 3%                        | 無      | 約90wt%     |
| S-7     | 乾気        | 8mm  | 16mm | 1%                        | 無      | 約75wt%     |
| S-8     | 乾気        | 8mm  | 16mm | 9%                        | 無      | 約35wt%     |

約50°Cの燃焼残渣を乾燥空気雰囲気とした直後



図2 燃焼残渣の再着火の様子

表2 安定化条件と安定化の可否\*

| ケース No. | 湿分濃度      | 湿分通気時間 | CO <sub>2</sub> 濃度 | CO <sub>2</sub> 通気時間 | O <sub>2</sub> 濃度 | 流 量     | 安定化の可否 |
|---------|-----------|--------|--------------------|----------------------|-------------------|---------|--------|
| A-1     | 6000vppm  | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-2     | 6000vppm  | 180秒   | 2%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-3     | 6000vppm  | 180秒   | 8%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-4     | 20000vppm | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-5     | 30000vppm | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-6     | 6000vppm  | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 1%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-7     | 6000vppm  | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 9%                | 20ℓ/min | △      |
| A-8     | 6000vppm  | 30秒    | 4%                 | 30秒                  | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-9     | 6000vppm  | 30秒    | 4%                 | 180秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-10    | 6000vppm  | 450秒   | 4%                 | 450秒                 | 3%                | 20ℓ/min | ○      |
| A-11    | 6000vppm  | 180秒   | 4%                 | 180秒                 | 3%                | 5ℓ/min  | ○      |

\*): ○: 安定化成功、△: 安定化反応時に不安定さがある

に示す。再着火の有無は、基本的に2.(2)③に示した方法で確認したが、ケースS-1については燃焼残渣が約30°Cの時点に絶対湿分濃度12000vppmの空気雰囲気で確認した。ケースS-1の燃焼残渣の場合、どの確認方法の場合でも空気を通気した直後(1~3秒程度)に再着火することが確認できた。再着火の様子を図2に示す。燃焼残渣を同じ条件で別途作成し観察したところ、初期燃焼中に燃焼で生じたNa酸化物の表面からNaが染み出ることと、そのNaが酸化することの繰り返しで独特の樹氷状の形状が形成されており、その樹氷状部分の成分としては未燃焼の金属Naが約50wt%と酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)が約50wt%存在している結果が化学分析によって得られた。

ケースS-2~4のように初期燃焼雰囲気中に湿分を添加した場合、その濃度が高くなるにしたがって再着火にかかる時間が長くなったりものの、48000vppmのケースS-4であっても空気導入開始から10数秒で再着火に至ったことを確認しており、その影響は小さいと言える。

ケース5~8では、樹氷状物質は形成されたものの、再着火が見られなかった。ケース5及びケース6では、燃焼皿の容積の変更に伴って初期Na量を多くしたが、これらの燃焼残渣を化学分析したところ、未燃焼の金属Naが約90wt%存在した。ケース7でも金属Naが約75wt%存在しており、これら3ケースの燃焼残渣が再着火しなかった原因としては、Na存在量が多いことが考えられる。また、ケース8においては燃焼抑制中にNaの酸化を促進させたことが原因で未燃焼の金属Naが約35wt%と少なくなつたため再着火に至らなかつたと考えられる。

#### (2) 安定化の可否

再着火する燃焼残渣に対する安定化の可否を見極めるため、数種類の条件で安定化処理を実施した。安定化の条件とその可否を表2に示す。

安定化の可否は、2.(2)⑤に示した方法で確認した。安定化後の燃焼挙動を示す代表的な温度データを図3に示す。ほとんど

のケースが図3に示したように200°Cを超えた時点で着火しており、安定化が成功したと言える。ただし、安定化ガス中の湿分濃度やO<sub>2</sub>濃度を高くした場合、安定化反応時の残渣温度が100°Cを超えること(通常は100°C未満)もあり、酸素濃度が3%のケースA-7では約180°Cに達して部分的に白煙が発生することがあることを確認した。また、安定化ガスの通気時間を延長したケースA-10では安定化反応時の残渣温度は100°C以下に保たれた。

各安定化物の炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)含有割合は約5~30wt%で、通気時間が長い(A-10)あるいは湿分濃度が高い方(A-4,5)がより炭酸化され、ケースA-10で最も高い約30wt%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が含まれていた。しかし、ある程度少ない炭酸化反応(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が数wt%)であっても安定化は成功しており、今回の方法が有効であるとの裏付けを得られたと言える。

#### 4. まとめ

今回、以下の知見が得られた。

- (1) 燃焼残渣は、未燃焼の金属Naが約50~60wt%の割合で燃焼生成物中に混合されていないと、樹氷状の形を形成していても再着火しない。
- (2) 初期燃焼中の湿分濃度がある程度高い場合(~48000vppm)でも再着火にあまり影響がない。
- (3) 安定化に関して、安定化ガスの湿分濃度や酸素濃度を高くしなければ、発煙なしに安定化が可能であり、より炭酸化反応を進めるためには通気時間を長くするほうが好ましい。

#### 参考文献

- 1) Hilliard, R.K., et al., HEDL-TME 74-37 (1977).
- 2) 斎藤, 他: 平成11年度日本火災学会研究発表会概要集, A-23 (1999).
- 3) 大野, 他: 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, D-342 (1999).

A323

## 単原子分子雰囲気中のナトリウム火炎

### Sodium Flames in Monoatomic Gas Environment

燃一正 \*鶴田 俊(消防研) 火災一正 廖 赤虹(消防研) 燃一正 斎藤 直(消防研)

Takashi TSURUDA, LIAO Chihong, and Naoshi SAITO

National Research Institute of Fire and Disaster, 3-14-1 Nakahara, Mitaka, Tokyo 181-8633, Japan

#### 1. まえがき

溶融ナトリウムを巨大な装置の内部で連続的に使用する原子力施設では、自動化したガス系消火設備の設置が検討されている。これまで窒素を用い、溶融ナトリウム火炎の消火現象を検討してきた。ところが、溶融ナトリウム温度500℃の火炎を消火するためには酸素濃度を3%以下に低下させる必要があること、酸素濃度を1%程度まで窒素により空気を希釈した場合、緩やかな酸化が継続した後発光を伴う発熱反応が起きること、窒素中でナトリウム酸化生成物が溶融ナトリウムと接触し発火すること、消火残さを50℃まで冷却し空気雰囲気に暴露すると発火することが分かった。

これまでの研究では、雰囲気中に消火薬剤を添加すると発光が消失し、さらに添加することによって発熱反応が消失している。そこで発光の消失を消火の判定に用いてきた。

このような特異的な現象がどのような機構によって生じるかを明らかにする目的で、単原子分子を消火薬剤として比較実験を行なったところ、単原子分子雰囲気中のナトリウム蒸気が溶融ナトリウムカップ温度493K以上で発光する現象が観察された。

#### 2. 背景

ナトリウムがアルゴン雰囲気中2K - 600Kで $\text{Na}(3P) \rightarrow \text{Na}(3S)$ 遷移に対応するD線の照射を受け、その長波長側に連続スペクトルの螢光が生じることは知られている。ナトリウムと単原子分子との相互作用は、実験的研究<sup>2-6)</sup>と理論的研究<sup>7-9)</sup>によって詳しく調べられている。これらの研究では観測される螢光は、D線の長波長側に帯状のスペクトルとなっている。これらの実験<sup>2-6)</sup>ではナトリウムを単原子分子雰囲気中で加熱しているが目視で確認できる強度の発光現象の報告はない。

また、ナトリウム塩を用いた衝撃波管の実験<sup>9)</sup>で単原子分子に比べ振動の自由度を持つ多原子分子がナトリウムの発光を効率的に妨害することからナトリウムの励起温度は、周囲分子の実効振動温度と平衡にある。単原子分子中に励起されたナトリウムが存在すると分子衝突による失活の割合が小さくなり、放射による失活割合が大きくなると予測できる。

ナトリウム塩を用いた燃焼ガス中のナトリウムD線の研究<sup>10)</sup>では、化学発光と熱励起の寄与があることが報告されている。熱励起の寄与は2000K以上で顕著となることも報告されている。

単原子分子は、振動の自由度を持たないこと、ナトリウムと大きな発熱を伴う反応を起こすと考えられないこと、と493Kにおける発光は従来の研究に比べ低い温度で起きていることを考えるとこの発光は未知の機構によると思われる。この発光現象を詳細に調べた。

#### 3. 実験装置

図1に実験装置を示す。実験装置は、内径80mmのガラス円筒の内部に整流用ガラスピーブ、加熱ヒーター、熱電対が取り付けられている。雰囲気ガスは、実験装置基部の雰囲気ガス供給口から供給され、ナトリウムを含む雰囲気ガス排気は上部の雰囲気ガス排気口から排出され、スクラバーで処理される。実験装置内の圧力は外部からの空気や水蒸気の漏れを防止するため大気圧よりわずかに高くなっている。窒素中でナトリウムを充填したステンレス製カップは、加熱ヒーターの上部に設置されている。カップの下部には熱電対が設けられている。カップ下部の温度とナトリウム温度は、ナトリウム溶融時を除くと温度差はほとんどない。カップの上部に設けられた熱電対は、ガス加熱ヒーターを取り付けたガス供給管と交換し、カップ上部のナトリウム蒸気とガスを混合する実験も行なった。

雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウムと比較用の窒素を用いた。雰囲気ガスは、20L/minで供給した。

ナトリウム蒸気の発光はCCDビデオカメラ、3.5mmスチルカメラで記録した。ナトリウム蒸気の発光スペクトルは、PMA-50(浜松フォトニクス製)ファイバ集光CCD分光装置で計測した。

実験は、1) ナトリウムカップ温度を室温から500℃まで昇温・降温しながらのナトリウム蒸気発光画像記録、2) ナトリウムカップ温度一定の条件のナトリウム蒸気発光スペクトル計測、3) ナトリウム蒸気と単原子分子ガスとの混合時の発光画像記録、4) ナトリウム蒸気発光部分の温度計測を行なった。

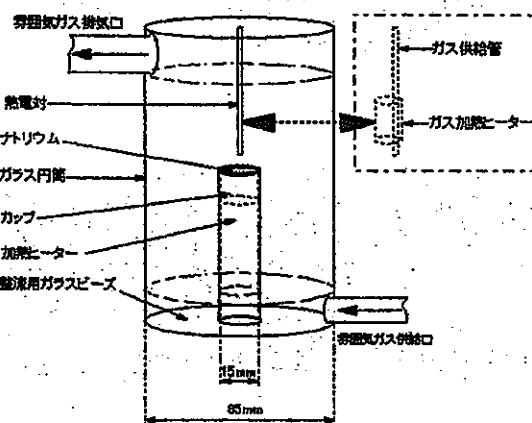


図1 実験装置

#### 4. 実験結果

##### 4. 1 ナトリウム蒸気発光画像

図2にアルゴン雰囲気中でナトリウムカップ温度773Kまで加熱したときのナトリウム蒸気の発光の様子を示す。ナトリウムカップ温度が493Kに達すると肉眼でナトリウム表面近傍に橙色の発光が観察できる。さらに昇温するとナトリウム上部に橙色の発光が観察できる。この発光は、カップの縁で強度が大きくなっている。この発光はカップからアルゴン雰囲気の流れに沿って徐々に強度が低下する。発光部の末端では微粒子が生成しているのがわかる。

図3にヘリウム雰囲気中でナトリウムカップ温度約773Kから約493Kまで変化させたときのナトリウム蒸気の発光の様子を示す。ヘリウム中では、アルゴン中に比ペナトリウム蒸気の発光領域は広く、発光強度は弱くなっている。発光部の末端では微粒子が生成している。

窒素雰囲気中でナトリウムカップ温度773Kまで加熱してもナトリウム蒸気の発光は観測できなかった。

##### 4. 2 ナトリウム蒸気発光スペクトル

アルゴン雰囲気中とヘリウム雰囲気中のナトリウムカップ温度を変えてナトリウム蒸気発光スペクトルを調べた。スペクトル計測は310 nm - 700 nmの範囲で行なったが、ナトリウムD線(589 nm, 589.6 nm)近傍以外の強度は、測定限界以下であった。ナトリウム蒸気発光の3次元形状が変化するので、一定の視野内の光を集光して測定した。雰囲気ガスをアルゴンからヘリウムに変えても発光波長は変化していない。

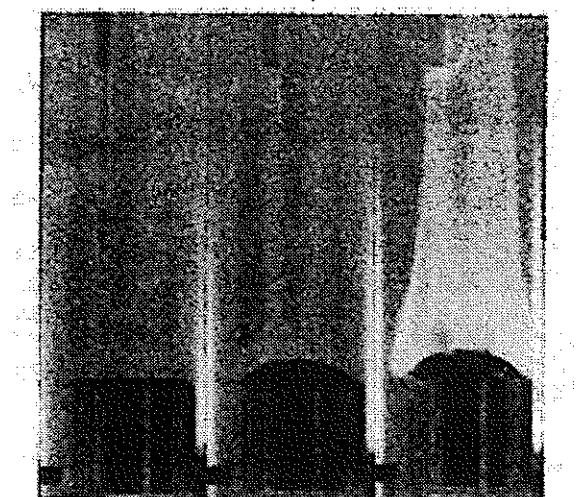


図2 アルゴン中のナトリウム蒸気発光画像

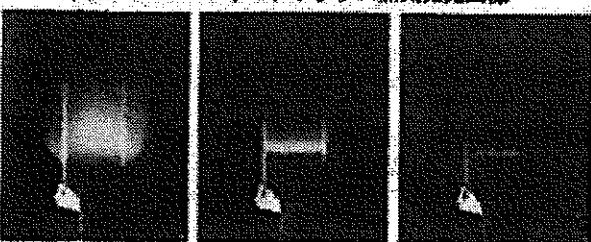


図3ヘリウム中のナトリウム蒸気発光画像

#### 4. 3 単原子分子ガスとの混合時の発光

実験装置内にガス加熱ヒーターを取り付けたガス供給管を設置し、ナトリウムカップ温度773Kに保ち、室温のアルゴンとヘリウムをそれぞれナトリウム蒸気層に吹き付けると混合境界層近傍で強い橙色の発光が観察された。強い橙色の発光は、ガス供給管出口から離れると徐々に弱くなり、微粒子が生成するのが観察できた。アルゴンとヘリウムの供給を断続させると発光も断続した。アルゴンを加熱すると混合境界層の発光は見えなくなる。

##### 4. 4 ナトリウム蒸気発光部分の温度

ナトリウム蒸気発光部分の温度をシース熱電対を用いて計測した。発光部分と周辺とでは、有意な温度差は検出できなかった。

#### 5. 考察

##### 5. 1 ナトリウム蒸気発光条件

この実験からナトリウム蒸気発光が観察される条件がわかる。1) ナトリウムカップ温度493K以上で、2) アルゴンあるいはヘリウム雰囲気中、3) ナトリウム蒸気と雰囲気流の間に境界層が形成され、4) 雰囲気の温度が低いことが必要である。

ナトリウムカップ温度493K以上で発光が観察されることから発光のエネルギーは、熱的に供給されていると考えられる。

アルゴンとヘリウム雰囲気のいずれでも発光スペクトルが変化しないことから発光機構は共通と考えられる。アルゴンとヘリウムでは熱伝導率、物質拡散係数、粘性係数のような熱流体の物性値が異なり、ナトリウム蒸気の発光領域の形状が異なると考えることが出来る。

発光の観察されなくなる下流部で微粒子の生成が観察されることと加熱したアルゴンとナトリウム蒸気を混合した場合に発光が観察されないことからナトリウム蒸気の冷却過程で発光が起きると考えられる。

発光の起きている部分で大きな温度上昇が観察されないと考えると燃焼反応によって生じる火炎と異なり発熱反応は起きていない。

観察された火炎は、単原子分子雰囲気中に形成された温度境界層でナトリウム蒸気が発光した温度勾配誘起蛍光(Temperature Gradient Induced Fluorescence)と考えられる。

#### 6. あとがき

単原子分子雰囲気中のナトリウム蒸気の発光を調べた。この発光は、温度勾配によって誘起された蛍光であり燃焼反応を伴っていないと推定できる。

- 1 ) Levine, D. R. and Bernstein, R. B., *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, Oxford, 1987, pp. 354-355.
- 2 ) Mallerich, C. J. and Cross, R. J., *J. Chem. Phys.*, 51-1, pp. 386-392(1970).
- 3 ) York, G., Scheps, R., and Gallagher, A., *J. Chem. Phys.*, 63-3, pp. 1052-1063(1975).
- 4 ) Tellinghuisen J., *J. Chem. Phys.*, 71-3, pp. 1283-1291(1979).
- 5 ) Duren, R., Groger, W., Hasselbrink, E., and Liedtke, R., *J. Chem. Phys.*, 74-12, pp. 6806-6811(1981).
- 6 ) Baylis, W. E., *J. Chem. Phys.*, 51-6, pp. 2665-2679(1969).
- 7 ) Pascale, J. and Vandeplanque, J., *J. Chem. Phys.*, 6-15, pp. 2278-2289(1974).
- 8 ) Gottscho, R. A., Ahmad-Bitar, R., Lapatovich, W. P., Renhorn, I., and Pritchard, D. R., *J. Chem. Phys.*, 75-6, pp. 2546-2559(1981).
- 9 ) Clouston, J. G., Gaydon, A. G., and Glass, I. I., *Proc. Roy. Soc. A*, 248, pp. 429-444(1958).
- 10 ) Padley, P. J. and Sugden, T. M., *Proc. Roy. Soc. A*, 248, pp. 248-265(1958).

A331

## アルゴン-空気雰囲気におけるナトリウムの燃焼挙動

## Combustion Behavior of Sodium in Argon-Air Atmosphere

火災-正 \*廖 赤虹 (消防研) 燃-正 鶴田 俊 (消防研) 燃-正 斎藤 直 (消防研)

LIAO Chihong \*, Takashi TSURUDA \*, and Naoshi SAITO \*

\* National Research Institute of Fire and Disaster,  
Mitaka, Tokyo, 181-8633, Japan

## 1. まえがき

高速増殖炉の冷却材として使われている金属ナトリウムは優れた熱的特性を持っている一方、消防法の危険物第3類に分類される消火が困難な物質でもある。1995年12月8日の高速増殖炉「もんじゅ」のナトリウム漏洩火災事故の後、ナトリウムの漏洩火災対策として、漏洩火災が発生した配管室に窒素ガスを導入し、ナトリウムの燃焼を止める方法が検討されている。われわれは窒素雰囲気におけるナトリウムの燃焼挙動について、今まで詳しく調べ、以下のように多くの知見を得た。

- 1) 窒素希釈による消火酸素濃度が従来の文献値より低い<sup>1)</sup>
- 2) 消火後の燃焼残さが室温で空気と接触すると発火する<sup>2)</sup>
- 3) 溶融ナトリウムが消火できる低酸素雰囲気中でも断続的に着火・燃焼を繰り返すことがある<sup>3)</sup>
- 4) 溶融ナトリウムがその酸化生成物と激しく反応する<sup>3)</sup>

窒素以外に消火に利用できる不活性ガスとしてアルゴンが挙げられるが、アルゴン-空気雰囲気中のナトリウムの燃焼挙動に関する報告が見あらない。そのため、アルゴンによるナトリウムの燃焼抑制効果を調べて窒素と比較する必要がある。

本研究では、アルゴン-空気雰囲気中のナトリウムの燃焼と消火を具体的に知るために、同軸流小型プール燃焼装置を用いて、ナトリウムの加熱温度とアルゴン-空気雰囲気中の酸素濃度を変えて、ナトリウム燃焼に及ぼすアルゴンの影響を調べた。その結果を窒素による影響と比べて検討した。

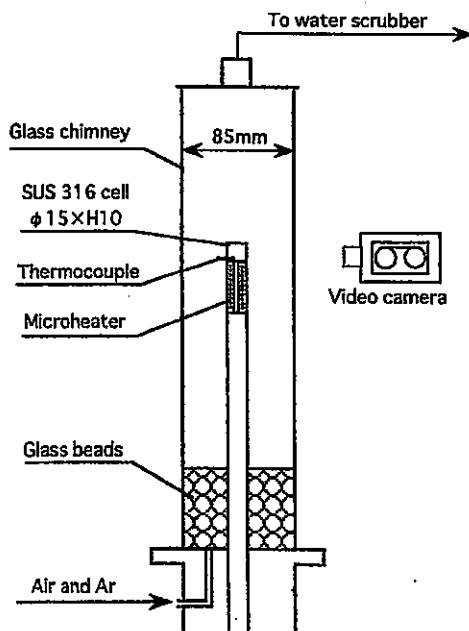


図1 実験用同軸流バーナーの略図

## 2. 実験装置と実験方法

実験には、図1に示したように、今まで窒素による消火実験に用いた小型の同軸流カッパーバーナーを使用した。燃焼容器は内径15mm、深さ10mmのSUS316製のもので、底部に150Wの加熱ブロックと外径1.6mmのシース熱電対を取り付けた。ナトリウム温度の制御は市販のON/OFF式の半導体温度制御装置を使って行った。空気および窒素をバーナー底部にある整流用のガラスピーズ層を通して導入した。それらの流量はマスクロントローラーを用いて調整した。試料の温度は容器の底に取り付けた熱電対で測定した。燃焼挙動はCCDと8mmビデオカメラで記録した。

実験に使用したナトリウムは市販の純度98%以上の角棒状のものである。アルゴンはボンベ詰めの純度99.9995%のものを使用した。また、空気は乾燥機付きのコンプレッサーから供給され、相対湿度は25°Cで10%以下であった。

実験では、窒素雰囲気中でナトリウム表面の被膜を削り取り、打ち抜き器で直径約14mmの円柱を打ち抜く。それを容器に充填してから、窒素雰囲気中でバーナーの加熱ブロック上にセットする。その後、20l/minのアルゴンを流しながらナトリウムの加熱を行う。加熱の時、ナトリウム表面の皮膜の影響を避けるために、一旦600°Cまで加熱してから所定の温度まで冷却する。所定の温度に達したら、アルゴンに換えて乾燥空気をバーナー内に導入する。着火確認後、10秒間自由燃焼させた後、同じ流量の所定酸素濃度の空気-アルゴン雰囲気ガスに切り替えて、燃焼の挙動を観察し、消火の可否を調べる。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 ナトリウムの着火

本実験では、ナトリウムの加熱温度を200~600°Cの範囲内で100ごとに変化させ着火と燃焼の様子を観察した。アルゴン雰囲気を乾燥空気に切り替えると、プール表面がすぐ酸化されて金属光沢を失った。ナトリウム温度が200°Cの場合では、プール表面に酸化物が成長し、5秒程度の遅れを経て固相表面近傍で着火した。温度が300~500°Cの場合、着火はプールの表面からではなく、容器の縁を乗り越えて側壁に流れ下ったナトリウム先端に形成された突起の表面近傍に発生した。その着火遅れは約2~4秒の間にある。これらの挙動は窒素を使ったときと同じである。一方、温度が600°Cの場合では、着火は縁上方の気相で発生し、円周方向に沿って快速に伝播していく挙動が観測された。この気相での着火温度は窒素の場合より少し低かった。

## 3.2 加熱温度と消火酸素濃度

消火実験のため、アルゴン希釈により空気-アルゴン雰囲気中の酸素濃度を1~6%の範囲内で1%ごとに変えて実験を行った。図2にその結果を示した。ここで、ナトリウムの消火は、窒素による消火実験の時と同様に、反応により赤く発光している部分が認められなくなる場合とした。

図2では、消火できない場合を○印、消火する場合を×印で示した。また、全体としては消火したが、時折局部に赤い発光が現れたりするような判定が曖昧となる場合を△印で表示した。図2でわかるように、ナトリウムの加熱温

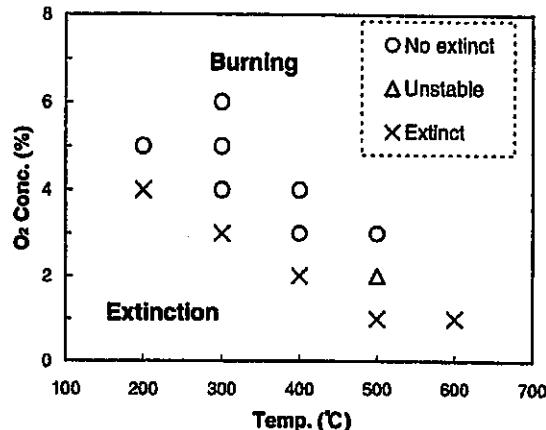


図2 金属Naの加熱温度とAr希釈時の消火酸素濃度

度は200~500℃の範囲では、完全に消火できる酸素濃度は温度の上昇と共にほぼ直線的に低下し、200℃で4%であり、500℃では1%となる。温度がさらに600℃に上がっても、500℃のときと同じく、酸素濃度を1%まで下げれば完全に消火できる。ただし、消火した状態の容器をそのまま放置しておけば、数分間を経過すると容器中の溶融ナトリウムが容器の外に染み出して、側面にたまつた酸化物と反応し、着火して燃え広がることもある。

図3にナトリウム燃焼に対して窒素とアルゴンの希釈による消火酸素濃度を比較した。窒素の場合、加熱温度が600℃までの範囲では消火酸素濃度は温度の上昇と共にほぼ直線的に低下し、150℃で6%であり、600℃では2%となる。600℃以上になると、消火酸素濃度が2%に安定している。すなわち、アルゴンの時と同様に、ある加熱温度までは消火酸素濃度が温度の上昇と共に直線的に低下し、その温度以上になると、消火酸素濃度が一定となる傾向を示した。実際にナトリウム漏洩火災を消火するには、窒素やアルゴンの希釈により酸素濃度をこの温度の依らない濃度以下に下げたほうがよい。

500℃までの領域では、窒素とアルゴンの希釈による消火酸素濃度の変化は平行して、アルゴン消火時の消火酸素濃度は窒素より約2%低かった。これは両者の比熱と熱伝導率の違いによるものである。アルゴンの熱伝導率は窒素の約2/3で、また、比熱も窒素の約1/2であるため、アルゴンの消火能力は窒素より劣ることは当然のことであるが、アルゴン希釈時の温度に依らない消火酸素濃度は1%であることを見ると、実用上にはかなりの困難が予想される。

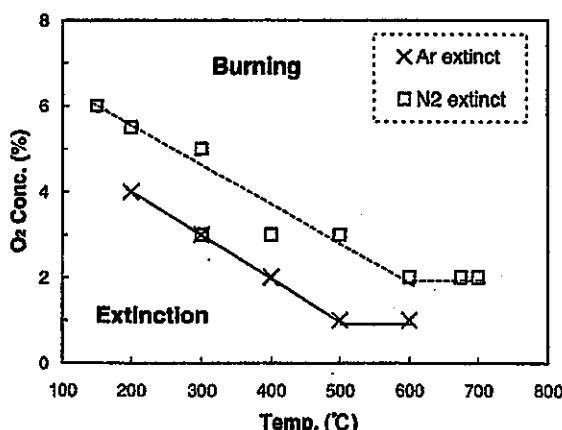


図3に 窒素とアルゴン希釈時の消火酸素濃度の比較

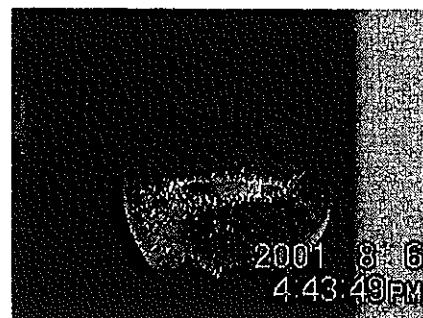


図4 100%アルゴンによる消火後の発光

### 3.3 アルゴン雰囲気におけるナトリウムの発光現象

ナトリウムはアルゴン雰囲気中で一定の温度以上に加熱されると、その蒸気とアルゴンが混合する部分にオレンジ色に光り、炎のように見える。図4に100%のアルゴンを燃えていたナトリウムの周辺に導入した後の様子を示した。アルゴンの流れに向かっているカリフラワー状のナトリウム燃焼残さの下部がよく光っていることがわかる。しかし、熱電対の測定により熱の発生が検出されないので、燃焼反応ではないことがわかった。ということは、アルゴンを用いてナトリウムの燃焼を抑制する場合では、発光の有無だけで燃焼反応の状況を判断することができない。

この希ガス中の発光現象の詳細について、別報で報告する。

### 4.まとめ

アルゴンによるナトリウム燃焼の抑制効果を調べるために、小型同軸流プール燃焼装置を用いて、ナトリウムの加熱温度とアルゴン-空気雰囲気中の酸素濃度を変化させて着火および消火時の挙動を調べた。

加熱雰囲気をアルゴンから空気に切り替えたとき、ナトリウムの着火は窒素の場合と同じ、温度によって固相表面または気相で発生する。ただし、気相での着火温度は窒素の時よりやや低くなっている。これはアルゴンの比熱も熱伝導率も窒素に比べ低いからである。

アルゴンの希釈によるナトリウム燃焼の消火酸素濃度は、加熱温度500℃までは温度の上昇に伴ってほぼ直線的に低下し、200℃で4%であり、500℃では1%となる。この温度範囲では、アルゴンの完全な消火酸素濃度は窒素より約2%低かった。これは着火の時と同様に、比熱と熱伝導率の差によるものと考えられる。500~600℃温度範囲では、アルゴンの消火酸素濃度は1%と一定になっている。この傾向は窒素のときと似ているが、絶対値は窒素より1%低くなかった。そのため、消火性能としてはアルゴンは窒素より劣る。また、希釈により酸素濃度を1%まで下げるには、実用上かなり困難である。

ナトリウムをアルゴン中で加熱すると、オレンジ色の炎に見えた。そのため、今までの発光の有無だけにより消火を判断する方法は適用できなくなり、ナトリウムに対する消火の定義を再検討する必要がある。

本研究は科学技術振興事業団の「重点研究支援協力員事業」により得られた成果である。

### 参考文献

- 1) 斎藤、廖、鶴田、燃焼の科学と技術、vol. 8, pp. 15~25, (2000).
- 2) 廖、斎藤、鶴田、日本火災学会研究発表会概要集、p.160~163, (2000.5).
- 3) 鶴田、廖、斎藤、第38回燃焼シンポジウム講演前刷集、pp.55~56(2000.12).
- 4) 廖、鶴田、斎藤、第38回燃焼シンポジウム講演前刷集、pp.53~54(2000.12).
- 5) 廖、鶴田、斎藤、日本火災学会研究発表会概要集、p.318~321, (2001.5).

A344

## 火災時における部屋間対流通気の数値解析

## Numerical Investigation of Ventilation between Rooms in Fire Accident

機一正 \*高田 孝(サイクル機構) 機一正 山口 彰(サイクル機構)

Takashi TAKATA\* and Akira YAMAGUCHI\*

\*O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute, Ibaraki 311-1393, Japan

## 1.はじめに

ナトリウムを冷却材とした高速増殖炉では、ナトリウム漏えい事故時に発生するナトリウム火災が高速炉建屋に及ぼす影響を評価することは、安全上重要な課題である。このためナトリウム火災の多次元数値解析コード AQUA-SF を開発し、基礎的なナトリウム火災の検証を実施してきた<sup>(1,2)</sup>。

屋内火災では、部屋間の対流通気により周辺室へは高温ガス及び燃焼生成物が、火災発生室には新鮮な空気が輸送される。高速増殖炉建屋においても連通する部屋間には開口部が多数存在しており、これら開口部での対流通気量の把握は火災を評価する上で重要である。

そこで本研究では、これまでに開発した AQUA-SF コードを用い、基礎的な自然対流通気実験に関する検証解析およびプロパンガスを用いた火災時の対流通気実験に関する検証解析を実施し、解析手法の妥当性を評価するとともに、開口部のメッシュ分割が結果に及ぼす影響を評価した。

## 2.自然対流通気

基礎的な自然対流通気実験については Brown 等<sup>(3)</sup>が実施した実験を基に解析コードの妥当性を確認するとともに、単一開口部に関してはメッシュ分割依存性について検討した。

## 2.1 単一開口部の場合

解析体系を図 1 に示す。実験装置は 1 辺 2.443[m]、厚さ 0.116[m]の仕切板をはさんで、幅約 1[m]の体系であったが、境界条件が明確に記述されていないため、解析では図 1 に示すように幅を約 1[m]とし、解析空間を大きく取ることで平均温度の変動を無くし、対流通気に影響を及ぼさないようにしている。また開口部寸法は 1 辺が 0.305[m]の正方形であり、開口部高さ(H)と開口部厚みの比(V/H)は 0.38 である。解析条件は Gr 数 ( $1 \times 10^7, 5 \times 10^7$ ) 及び開口部のメッシュ分割(横×高さ: 1×2, 2×2×

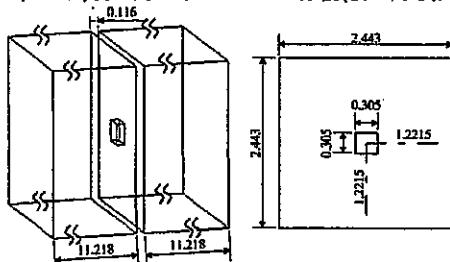
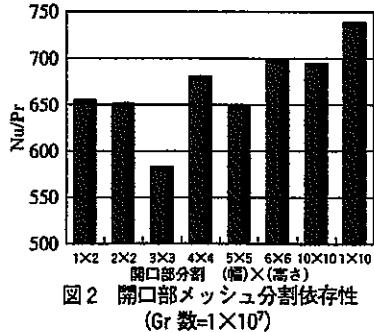


図 1 自然対流通気解析体系

図 2 開口部メッシュ分割依存性  
(Gr 数=1×10<sup>7</sup>)

2.3×3.4×4.5×5.6×6.10×10, 1×10) をパラメータとした。

開口部のメッシュ分割による依存性(Gr 数= $1 \times 10^7$ )を図 2 に、実験結果との比較(図中★印が解析結果、開口部 10×10 分割)を図 3 に示す。なお図 2, 3 における Nu/Pr は以下の式を用いた。

$$\text{Nu/Pr} = G/W/\mu \quad (1)$$

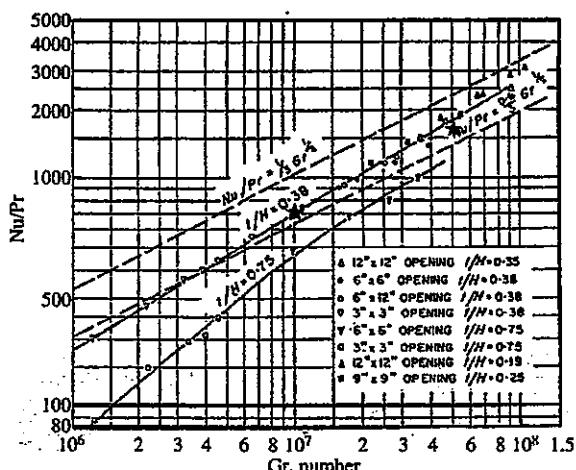
ここで、G:高温部から低温部への通気量[kg/s], W:水力等価直径[m],  $\mu$ :粘性係数[Pa·s]である。

メッシュ分割に関する依存性については、高さ方向を奇数分割した場合に通気量が減少するものの、偶数分割でそれほど大きなメッシュ依存性は見られなかった。本条件では中性帯(速度=0となる位置)が開口部の中心となるため、中性帯でメッシュが分割されていない場合に解析の精度が悪化したものと考えられる。また高さ方向が同分割の場合、横方向分割数が粗い方が通気流量を高めに評価している(図 2 中 1×2, 2×2 及び 10×10)が、これは多次元数値解析の場合、開口部を詳細に分割することにより開口部の圧力損失が自動で加味されるが、今回の場合は横方向の分割数を粗くすることで、圧力損失が過小に評価されたためである。また図 3 に示すように解析結果は概ね実験結果と一致しており、解析コードの妥当性が確認された。

## 2.2 複数開口部の場合

実際の建屋の構造では、部屋間の開口部は複数構造となっている場合が多い。そこで図 4 に示す複数開口部について、解析結果と理論解との比較を行った。開口部のメッシュ分割は上部で 3×3、下部で 5×5 分割とし、その他解析体系は図 1 を用いた。また解析条件は Gr 数= $5 \times 10^7$ とした。理論解は Brown 等<sup>(3)</sup>によると正味の通気量を 0 と仮定しベルヌーイの定理を用いて等価な单一の開口部を算出する手法である。

解析結果は高温部から低温への通気量が  $2.02 \times 10^{-3}$  [kg/s] で、中性帯位置は下部開口部の上端から  $5.45 \times 10^{-2}$  [m] 下方であった。一方、理論解は  $2.23 \times 10^{-3}$  [kg/s]、中性帯位置は同じく下部開口部上端より  $4.83 \times 10^{-2}$  [m] であり、両者は概ね一致しており

図 3 実験結果との比較  
(単一開口部: 10×10 分割)

複数開口部についても多次元解析コードの妥当性が確認された。

### 3. 火災時対流通気

火災時の対流通気量に関する検証として、Nakaya 等が行つたプロパンガスの燃焼による対流通気実験<sup>(4)</sup>について検証解析を実施した。実験体系は図 5 に示すように、燃焼室とそれに隣接する部屋の 2 室構造で、隣接室側が大気開放となっている。燃焼室と隣接室との間には幅 0.89[m]、高さ 1.6[m]の開口部がある。燃焼室では部屋中心床に 1 辺 0.6[m]の正方形型プロパンバーナが設置され、プロパンガスの燃焼により火災が模擬されている。

解析では、燃焼モデルとして以下に示す修正 Magnussen 湍散モデルを用いた。

$$\dot{m} = \begin{cases} -C_r \rho \frac{\varepsilon}{k} [YL_{fuel}] & \text{if } f > f_a \\ -C_r \rho \frac{\varepsilon}{k} \left[ \frac{YL_{oxy}}{a} \right] & \text{if } f \leq f_a \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 $\dot{m}$ :燃焼速度[kg/s],  $C_r$ :係数,  $\rho$ :ガス密度[kg/m<sup>3</sup>],  $\varepsilon$ :散逸率[m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>]、乱流エネルギ[m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>],  $YL$ :質量分率[-],  $f$ :混合分率[-],  $f_a$ :当量比 1 における混合分率[-],  $a$ :反応量論比[-], 添え字 *fuel*, *oxy* はそれぞれ燃料および酸化剤を表す。また  $C_r$  については JASMINE コードで用いられている以下の値<sup>(5)</sup>とした。

$$C_r = 23.6 \left( \frac{\mu_e}{\rho k^2} \right)^{1/4} \quad (3)$$

ここで  $\mu_e$ :粘性係数[Pa.s]である。なお乱流モデルは標準  $k-\varepsilon$  モデルを用いた。

解析パラメータとしては、輻射の有無及び輻射考慮時に壁からの放熱の影響を評価した合計 3 ケースである(表 1)。壁からの放熱の影響を評価した理由は、明確な境界条件の記述が無かつたためである。また輻射に関しては AQUA-SF コードでは 6 フラックスガス輻射モデル<sup>(6)</sup>を用いている。ガス輻射モデルでの入力パラメータである吸収係数及び散乱係数については、吸収係数については各計算セルでの  $H_2O, CO_2$  濃度の関数とし、散乱係数については 0 とした。

解析結果として開口部での通気量(高温側→低温側)をまとめたものを表 1 に、輻射有[壁放熱考慮]での燃焼室中心断面でのガス温度及び速度分布を図 6 に、燃焼室での 700°C 及び 300°C

の等温面(輻射無、輻射有[壁放熱考慮])を図 7 に、また図 8 に燃焼室での高さ方向ガス温度分布(図 5 中★印の位置)の実験結果との比較を示す。

通気量については、表 1 に示すように輻射の有無による影響は少なくいずれのケースにおいても実験と比較的良好に一致しており、本コードの対流通気量の評価が妥当であると判断できる。ガス温度分布については図 7, 8 に示すように輻射の有無による差違は大きい。一般に温度差による対流通気では、開口部前後の温度勾配の差が駆動力となる。今回の解析では水平方向の温度勾配について解析ケースによる差が少なく、結果として対流通気量自体はそれほど変化が無かったものと思われる。燃焼室全体のガスの流れとしては、図 6 に示すように燃焼による上昇流が開口部と反対側にシフトした形となっている。また図 7, 8 に示すように全体的に高温であるものの輻射を考慮することで温度場がより均一化され、低温部や分布形が実験に近づく結果であった。実験結果に比べ全体的にガス温度が高めなのは周囲壁を断熱しているためと思われる。

### 4. まとめ

ナトリウム火災を多次元で評価することが可能な AQUA-SF コードを用い、隣接する部屋間の対流通気に関する検証及び開口部のメッシュ分割に関する解析解の影響を評価した結果、本コードは概ね対流通気に関する実験結果を再現しており、コードの妥当性が確認された。

またメッシュ分割に関する依存性に関しては、中性帶付近の分割が妥当(中性帶位置でメッシュの境界面となる)であれば、通気量に関しメッシュ依存性は少なく、メッシュ分割が粗くても 10%程度以内の誤差で評価可能であることが確認された。

### 5. 参考文献

- (1) 高田, 山口, 前川, 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, D331
- (2) 高田, 山口, 第 38 回燃焼シンポジウム講演論文集, C131
- (3) W.G.Brown et al., "Natural Convection through Rectangular Openings in Partitions-1 Vertical Partitions", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.5 pp.869-868, 1962
- (4) I.Nakaya, etc, Fire Safety Journal, 10, 1986
- (5) S.Kumar, "Instruction Manual for JASMINE", Fire Research Station at Borehamwood, first edition, 1989
- (6) Siddall R. G., "Flux Methods for the Analysis of Radiant Heat Transfer", J. Inst. Fuel, 101, 101-109, 1974

表 1 解析結果[通気量]

| 解析<br>ケース      | 通気量<br>[kg/s] |
|----------------|---------------|
| 輻射無            | 0.70          |
| 輻射有<br>[壁放熱無視] | 0.73          |
| 輻射有<br>[壁放熱考慮] | 0.72          |
| 実験結果           | 0.77          |

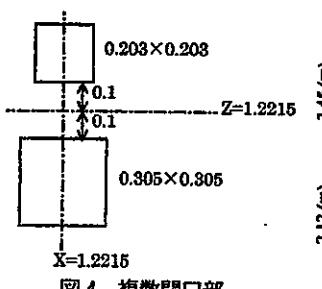


図 4 複数開口部

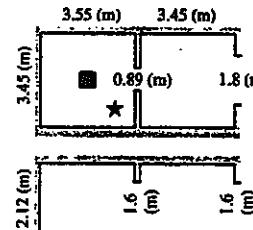


図 5 実験体系

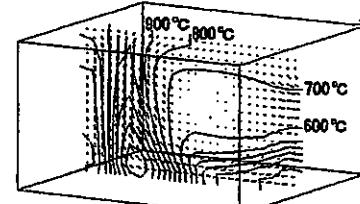
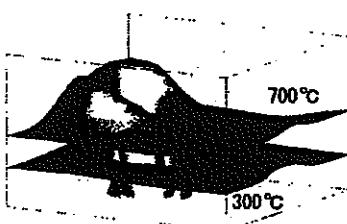


図 6 解析結果[ガス温度、速度分布]  
(輻射有[壁放熱考慮])



(輻射無) (輻射有[壁放熱考慮])

図 7 解析結果[ガス温度等温面]

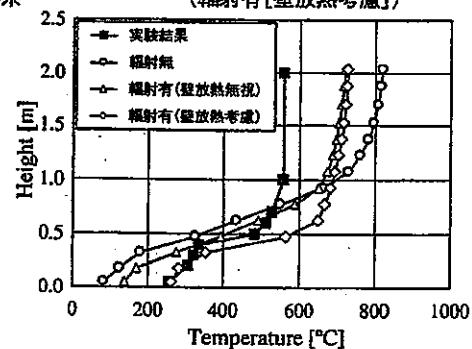


図 8 解析結果と実験結果との比較[ガス温度]

## 対向流拡散燃焼とエアロゾル生成輸送挙動の数値シミュレーション

Numerical Simulation of Aerosol Behavior in Non-premixed Diffusion Flame

機-正 \*山口 彰 (サイクル機構)

田嶋 雄次 (ENO数理解析リサーチ)

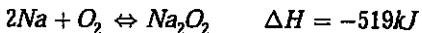
Akira YAMAGUCHI\* and Yuji TAJIMA\*\*

\*O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Research Institute, O-arai, Ibaraki 311-1393, Japan

\*\* ENO Suri Kaiseki Research, Funabashi, Chiba, 152-1882, Japan

### 1. はじめに

高速炉の冷却材であるナトリウムが漏えいすると空气中で燃焼する。そのとき、以下が主要な総括反応である。



反応生成物の  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_2\text{O}_2$  は直ちに凝集・固化して白煙（エアロゾル）を発生する。燃焼エアロゾルの挙動は、ナトリウム漏えいの検出、ふく射熱伝達に及ぼす影響、周辺機器への影響などの観点から重要であるが、ナトリウム燃焼は空気の対流・拡散、エアロゾルの生成・凝集・輸送・沈着、化学反応、火炎部とプール表面及びエアロゾルを含むガスのふく射・伝導・対流伝熱が連成した複雑な現象である。その支配的なメカニズムの解明には数値シミュレーションが有効であり、境界層近似に基づきこれらの支配方程式を連立させて解く解析手法をこれまでに開発した[1-2]。本研究では、エアロゾル挙動に着目して、雰囲気ガスの酸素濃度をパラメータとした実験との比較を行った。

### 2. 解析モデル

図1に解析モデルの概要を示す。 $r-z$  体系の二次元でプール表面近傍の質量、運動量、エネルギー、化学種の保存式を解くとともに、化学平衡理論により燃焼量を評価した。空気雰囲気での既往のプール燃焼実験解析を行い燃焼率に関して実験結果と良好な一致を得ており、詳細はRef.[1-2]に述べる。

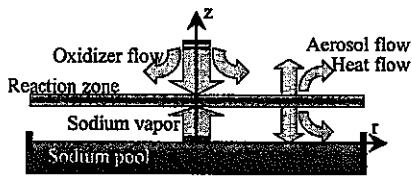


図1 対向流拡散燃焼モデル

燃焼によって生成されるエアロゾルは凝集しつつ輸送されて、濃度分布と粒径分布を変化させる。火炎近傍においてはエアロゾル濃度が高いため、エアロゾルが媒体となってふく射熱伝達が促進される。エアロゾル濃度は、燃焼エアロゾル生成率と輸送特性に支配される。さらに、これらの現象に影響を及ぼす要因として、初生エアロゾルの粒径分布がある。

体積が  $v$  の粒子の個数密度  $n(v, t)$  は

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v n(v', t) n(v-v', t) \beta(v', v-v') dv'$$

$$-n(v, t) \int_v^\infty n(v', t) \beta(v, v') dv' - R(v) \cdot n(v, t) + S(v, t)$$

で表される。ここで  $\beta$  は凝集率でブラウン凝集、重力凝集、乱流凝集による。 $R$  は消滅率でブラウン拡散と熱泳動による壁への沈着と重力沈降、対流による系外への輸送を考慮する。 $S$  は燃焼による生成項である。エアロゾルは20群とし、多群輸送方程式を解くときの移流速度として、各群毎のガス対流、ブラウン拡散、重力、熱泳動を考慮している。

### 3. 燃焼エアロゾル特性

ナトリウム燃焼時には均質核生成（凝縮）によりナノスケールの粒子が生成されるが、Kelvin 比（過飽和度）から粒子は直径  $0.001\text{ }\mu\text{m}$  程度のクラスターであると考えられている。その後、エアロゾル濃度が高い燃焼部にて、非均質核生成により短時間（10<sup>-4</sup>秒のオーダー）のうちに  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  程度の寸法に成長する[3]。ナトリウムエアロゾル研究のレビュー[4]によれば、ナトリウム燃焼の初生エアロゾル直径は対数正規分布に従い、個数基準中央直径が  $0.1$  から  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  程度、その最確値として  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差が  $2.0$  が推奨されている。一方で、Ettinger[5]らは直径  $2$  フィートと  $1$  インチのプールでナトリウム燃焼させ、初生エアロゾルの粒径分布を測定し、質量基準中央直径は  $0.9$  から  $14.3\text{ }\mu\text{m}$  であるとの結果を得た。 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子が測定されているのは、雰囲気で成長したエアロゾルが燃焼部に向かい移流・沈降したものと考えられる。

本研究では  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  から  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  という幅の幾何平均をとって初生エアロゾルの直径を  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、半径を  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差  $2.0$  とする。また、雰囲気中のエアロゾルの粒径は Ettinger の試験データから個数基準中央直径を  $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差  $2.0$ 、とする。雰囲気中エアロゾル濃度は燃焼率とエアロゾル放出率に比例するとしてコードの内部で計算している。

### 4. 解析結果

Newman 等[3]は既往のナトリウム燃焼実験をレビューし、プール温度や酸素濃度などを試験パラメータとして整理した。その試験条件に対応して、雰囲気中の酸素濃度を  $21\%$ 、 $9.5\%$ 、 $4\%$ 、またプール温度を  $700\text{K}$  から  $1050\text{K}$  の範囲で燃焼解析を行った。

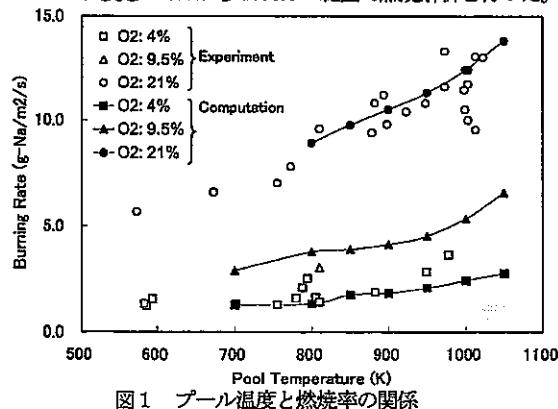


図1 プール温度と燃焼率の関係

図1にはプール温度と燃焼率の関係を、実験結果と解析結果を比較して示す。酸素濃度が  $4\%$  から  $21\%$  まで両者は良好に一致する。プール温度が高くなるほどナトリウムの飽和蒸気圧が上昇し、火炎部へのナトリウムの供給が増すため、燃焼率は増加する。また酸素濃度が高くなるほど酸素の供給が増し、燃焼率は上昇する。なお、これらの実験ではプールを加熱して温度を一定値に維持しているが、プール温度が上昇するにつれて火炎部がプール表面よりはなれてプ

ールへの熱供給が減少するため、燃焼は自ずと抑制される。この温度は酸素濃度が 21% の場合にはおよそ 1000K であることが実験[3]と解析[2]で確認されている。

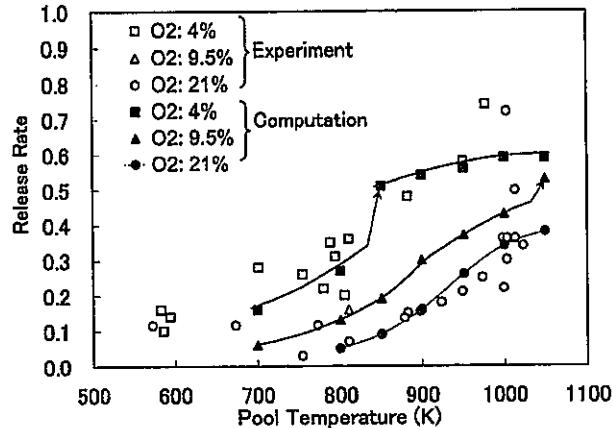


図 2 プール温度とエアロゾル放出率の関係

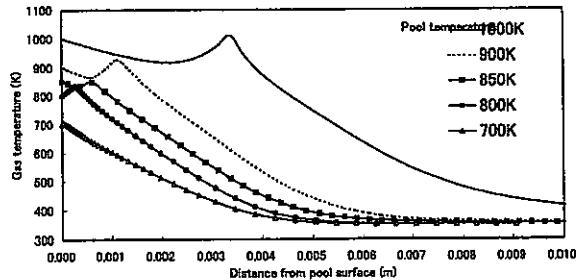


図 3 酸素濃度が 4% 条件での温度分布計算値

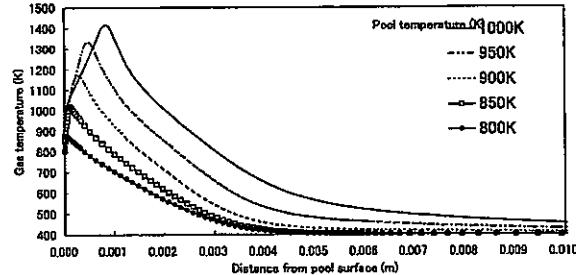


図 4 酸素濃度が 21% 条件での温度分布計算値

エアロゾルの放出率を図 2 に示す。燃焼エアロゾルの一部は雰囲気中に放出され、残りはプール中に落下する。放出率は全燃焼ナトリウム量に対する雰囲気への放出エアロゾル中のナトリウム量で定義される。エアロゾルの放出率に関しても実験結果と解析結果は良好に一致している。酸素濃度が低い場合には火炎面がプールから離れるため、対流の影響をより強く受け放出率が増加する。また、プール温度が高いほどナトリウム蒸気圧が高くなるため火炎面はプールから離れ、同様に放出率は増加する。

図 2 から酸素濃度 4% ではプール温度が 850K 以上で放出率が大きく上昇していることが分かる。図 3 に示されるように酸素濃度が低くてプール温度が高い場合にはエアロゾルふく射によつてプールと火炎の間に温度の極小値ができる。ここに、熱泳動の影響でエアロゾルがトラップされるため、エアロゾルはプールに落下することなく、雰囲気中に放出される割合が高くなる。図 3 からプール温度が 850K 以上では温度極小値が火炎とプールの間に存在しており、図 2 のエアロゾル放出率の増加と対応する。この結果は酸素濃度が 9.5% でプール温度が 1000K の場合も同様である。なお酸素濃度が 21% の場合には、図 4 に示すと

おりガス温度の極小値がないため、主に熱泳動によりエアロゾルはプール表面に沈着し、放出率の上昇は見られないである。

なお、ナトリウムのエアロゾル直径は  $0.1 \mu\text{m}$  から  $数 \mu\text{m}$  であり、この範囲では対流輸送と熱泳動が支配的である。直径が  $10 \mu\text{m}$  程度以上になれば重力沈降が、 $0.01 \mu\text{m}$  程度以下になるとブラウン拡散が無視できなくなる。

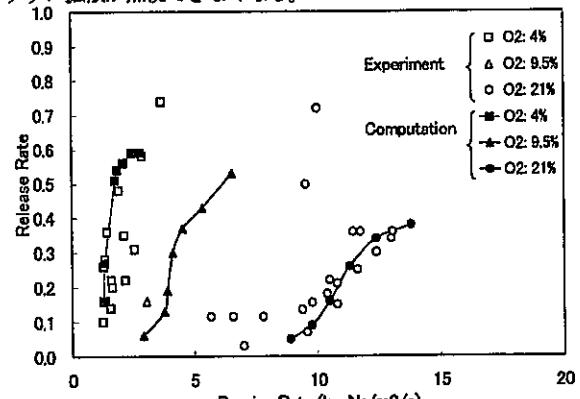


図 5 燃焼率とエアロゾル放出率の関係

図 5 に燃焼率とエアロゾルの放出率の関係を示す。燃焼率とエアロゾル放出率は、いずれも火炎の位置と温度に関連しているため、両者には正の相関がある。酸素濃度が高いときにはプール温度の上昇によって燃焼率もエアロゾル放出率も上昇する。しかし、酸素濃度が低い場合には燃焼率はあまり変化しないで放出率のみが増加する。プール温度を高くすれば蒸発ナトリウムがプール表面から離れた場所まで拡散で輸送され、火炎面が急速に遠ざかるため、雰囲気中に放散される割合が増加する。

## 5. 結論

- (1) 境界層近似に基づく対流拡散火炎モデルにより、ナトリウムプール燃焼率とエアロゾルの放出率が実験結果と良好に一致することが示された。酸素濃度が高い条件と低い条件での燃焼特性及びエアロゾル挙動を解明した。
- (2) 酸素濃度が低い場合には火炎面がプールから離れ、温度勾配が小さくなる。特にプール温度を高く維持しようとすれば、火炎面とプール表面の間に温度の極小値ができる。ここにエアロゾルがトラップされるため、このような条件では、プール面に落ちにくくなつて対流によりエアロゾル放出率が増加する。
- (3) エアロゾル放出率を酸素濃度とプール温度の関数として解析により評価できることが示された。評価値は実験データとよく一致しており、ナトリウム燃焼影響評価で用いる値として妥当であると判断できる。

## 参考文献

- [1] 山口, 38 回燃焼シンポジウム、論文 C132 (2000)
- [2] Yamaguchi, A., Proc. of Int. Conf. in Advances in Computational Heat Transfer Conference, pp 401 (2001)
- [3] Newman, R.N., Progress in Nucl. Energy 12 (1983)
- [4] OECD/NEA/CSNI, Nuclear aerosol in reactor safety (1979)
- [5] Ettinger, H.J., Characteristics of the aerosol produced from burning sodium and plutonium, TID-4500 (1966)

**Appendix-II 第40回燃焼シンポジウム講演論文**

第40回燃焼シンポジウム (2002/12/4~12/6・大阪)

B341

## ナトリウム液滴の落下燃焼挙動に関する実験研究（第3報）

## Experimental Study on Burning Behavior of Sodium Falling Droplet(3)

堂田 哲広<sup>1\*</sup>・大野 修司<sup>1</sup>・宮原 信哉<sup>1</sup>DODA, Norihiro<sup>1\*</sup>, OHNO, Shuji<sup>1</sup>, MIYAHARA, Shinya<sup>1</sup><sup>1</sup> 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 〒311-1393 東茨城県大洗町成田町4002

Japan Nuclear Cycle Development Institute, 4002 narita-cho, o-arai-machi, higashi-ibaraki-gun, ibaraki 311-1393, Japan

## 1. 緒言

ナトリウム冷却の原子炉でナトリウムが空気雰囲気中へ漏えいした場合、雰囲気中の空気と反応し、火災となる可能性がある。スプレイ状で落下燃焼した場合の挙動を調べるために、液滴の落下燃焼挙動の研究を実施している。

燃焼が落下運動に与える影響を評価するためには、落下時間が燃焼時間に対して十分長い実験が必要である[1]。本研究では、落下距離8mの実験装置を用いて、液滴の落下時間、着火遅れ時間、ナトリウム燃焼量の測定を行い、液滴の落下燃焼挙動を調べた。

## 2. 実験装置及び方法

## 2.1. 実験装置

Fig. 1に示す落下液滴燃焼実験装置は、高さ8.7m、内径0.6mの鋼鉄製実験容器の上部に設置した液滴生成装置でナトリウムを滴下し、液滴を任意の落下距離でエレベータに乗せた回収容器に回収する。液滴生成装置は最高450°Cまで昇温した液体ナトリウムをノズルに微流量で供給し、ノズル先端に懸垂した液滴の重量とノズル先端の周囲長さに沿って働く表面張力の釣合によってほぼ均一の液滴を生成する。

計測機器として、光ファイバセンサ、カラー画像センサ、高速度カメラ、レーザ通過検出計、相対湿度計（桜エンドレス製rh-plus2250）および熱伝導度式酸素濃度計、その他監視用の温度計が多数設置されている。

## 2.2. 測定方法

## 2.2.1 液滴の落下時間

液滴の落下開始とある落下距離までの経過時間を各液滴について測定した。落下開始時刻の測定は、光ファイバセンサ（キーエンス製FU-12, FD-V11）をその光線が液滴の落下を横切るよう設置し、液滴がノズルから離れた瞬間を検出して行った。落下検出の最大時間遅れは、液滴がノズル先端から離れて光線を通過するまでの0.026sであった。センサの検出信号は初期液滴測定時のカメラシャッタ、着火遅れ時間測定時の高速度カメラの録画開始にも使用した。落下時間は落下距離1.88m, 3.67m, 5.67m, 8.02mの各位置に設置したスリットレーザ式通過検出計（キーエンス製レーザセンサ LX2 : 60個使用）で、液滴が各検出計のレーザを遮った時刻を検出して測定した。測定期間は20μsである。但し、本装置は落下距離8mのケースでのみ使用した。

## 2.2.2. 着火遅れ時間

液滴は初め未着火のまま落下し、しばらく落下した後着火する。落下開始から着火までの時間（着火遅れ時間）を高速度カメラ撮影により測定した。白黒高速度カメラ（フォトロン製FASTCAM-Net1000、キャノン製PHF8.5 1.6レンズ使用）を実験容器の観察用窓部（落下距離5.67mの位置）から実験容器内部を見上げる角度で設置し、シャッタ間隔1/125s、露出時間1/250sで撮影した。光ファイバセンサの検出信号で録画を開始した。着火遅れ時間は、録画開始から液滴が着火するまでの時間を録画映像から測定した。視野の制限から着火遅れ時間の測定範囲は、0.632s～0.864sである。着火の判定は黒色の液滴映像が白色になった時点とし、部分着火と全周着火の区別はしていない。

## 2.2.3. ナトリウム燃焼量

落下過程で燃焼したナトリウム量（燃焼量Δm）を初期液滴質量m<sub>0</sub>と回収液滴に含まれるナトリウム質量m<sub>c</sub>の差から求めた。

原理的には、初期液滴は均一な大きさである。しかし、ナトリ

ウムを使用した場合、ノズル先端の周囲長さが酸化、吸湿反応によって変化するため、生成される液滴大きさの再現性は低くなる。そこで、滴下直後の液滴を撮影し、画像処理によって液滴直径、形状を求める、計算された体積とナトリウム密度から初期液滴質量を求める方法を採用した。撮影は、カラー画像センサ（キーエンス製 CV-750、同社製焦点距離16mmレンズ CV-L16）を使用し、液滴から約10cm離れた位置から、露出時間1/10,000sのバックライト撮影を行った。撮影画像のスケール合わせは、±1μm精度のペアリング用SUS球（4mm, 5mm, 6mm）を落させ、その外径測定値とした。外径測定の相対標準偏差は0.6%であった。液滴質量測定の性能確認はナトリウム液滴を用いて行い、本装置での質量測定値と滴下直後に回収した液滴中に含まれるナトリウム量（原子吸光分析値）を比較し、本装置の液滴質量の測定値が原子吸光測定値の相対標準偏差2.5%内で一致する事を確認した。本装置の液滴質量測定の相対誤差を2.5%とした。

一方、液滴の落下速度は落下距離8mの地点で約6m/sに達する。この液滴を任意の落下距離で瞬時に消火し、かつ液滴を飛散させずに回収する必要がある。また、回収した液滴を分析するまでの間、化学的に安定に保管する必要がある。本実験では、直径30cmSUS製容器に入れた流動パラフィンをアルゴンガスでバーリングし、その中に液滴を回収した。アルゴンガスを吹き込む目的は、流動パラフィン液面に泡層を形成する事で液滴が液面に衝突する際の分裂または飛散を防ぐ事と不活性ガスを回収容器に充満させて液滴を瞬時に消火させる事である。回収した液滴は流動パラフィンを入れたサンプル瓶に保管し、後日水溶液化して原子吸光分析を行った。使用した原子吸光分析装置によるナトリウム質量測定の相対標準偏差は2.5%であった。また、液滴回収時にナトリウムが流動パラフィン中へ拡散する量は、別途実施した流動パラフィン中のナトリウム質量分析から無視できる事を確認した。

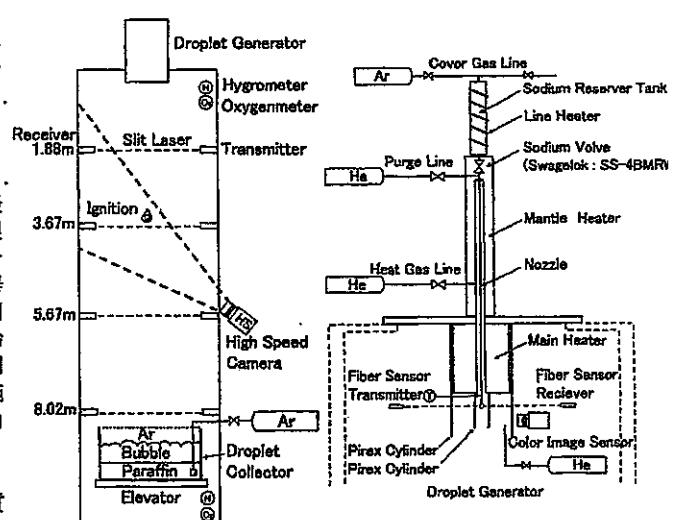


Fig.1 Apparatus of Falling Sodium Droplet Test

Table 1. Data of measurements

| CASE | Total falling distance z (m) | Ignition time delay t <sub>i</sub> (s) | Initial mass m <sub>i</sub> (mg) | Collected mass m <sub>c</sub> (mg) | Burned mass Δm(mg) | Falling time at some distance T <sub>i</sub> (s) |             |             |             |
|------|------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|--|-------------|-------------|-------------|
|      |                              |  |                                  |                                    |                    | z=1.88(m)  | z=3.67(m)   | z=5.67(m)   | z=8.02(m)   |
| 1-1  | 8.02                         | 0.540±0.008                            | 56.63±1.42                       | 46.63±1.17                         | 10.00±1.84         | 0.652±0.001                                      | 0.968±0.001 | 1.280±0.001 | 1.632±0.001 |
| 1-2  | 8.02                         | 0.610±0.008                            | 57.05±1.43                       | 44.88±1.11                         | 12.67±1.81         | 0.660±0.001                                      | 1.027±0.001 | 1.852±0.001 | 1.687±0.001 |
| 1-3  | 8.02                         | 0.720±0.008                            | 56.36±1.41                       | 44.04±1.11                         | 12.32±1.79         | ×  | ×           | ×           | ×           |
| 1-4  | 8.02                         | 0.710±0.008                            | 56.55±1.42                       | 42.73±1.07                         | 13.82±1.78         | 0.636±0.001                                      | 0.980±0.001 | 1.344±0.001 | 1.779±0.001 |
| 2-1  | 8.02                         | >0.864                                 | 47.45±1.19                       | 39.53±0.99                         | 7.92±1.55          | 0.641±0.001                                      | 0.983±0.001 | 1.869±0.001 | 1.780±0.001 |
| 2-2  | 8.02                         | 0.790±0.008                            | 47.51±1.19                       | 39.14±0.98                         | 8.37±1.54          | 0.642±0.001                                      | 0.967±0.001 | 1.273±0.001 | 1.615±0.001 |
| 2-3  | 5.67                         | >0.864                                 | 47.63±1.20                       | 44.45±1.12                         | 8.18±1.64          | -  | -           | -           | -           |
| 2-4  | 5.67                         | 0.864±0.008                            | 45.21±1.13                       | 41.40±1.04                         | 3.81±1.54          | -  | -           | -           | -           |
| 2-5  | 8.67                         | 0.840±0.008                            | 47.92±1.20                       | 47.18±1.18                         | 0.74±1.68          | -  | -           | -           | -           |
| 2-6  | 1.88                         | -                                      | 47.98±1.20                       | 48.70±1.22                         | -0.72±1.71         | -  | -           | -           | -           |
| 2-7  | 1.88                         | -                                      | 47.07±1.18                       | 46.88±1.18                         | 0.19±1.67          | -  | -           | -           | -           |

### 3. 実験結果及び考察

酸素濃度約 21%, 空気気温約 31°C (Case 1 シリーズ) と約 28°C (Case 2 シリーズ), 露点温度約 24°C (Case 1 シリーズ) と約 16°C (Case 2 シリーズ) の空気気に、温度約 450°C (ノズル先端温度で定義), 液滴直径 4.75mm~5.05mm のナトリウム液滴を 1.88m, 3.67m, 5.67m, 8.02m 落下させた実験を行い、計 11 組の有効なデータを取得した。測定結果を Table 1 に示す。

#### 3.1. 液滴の落下時間

落下距離 5.67m~8.02m 区間の平均落下速度は 6.34m/s, 落下距離 8.02m までの総落下時間は平均 1.70s であった。総落下時間と初期液滴大きさ (直径 4.75mm~5.05mm) 及び着火遅れ時間 (0.540s~0.864s) の相関は見られなかった。

一般に、落下する燃焼液滴には主な運動力として浮力、重力及び空気からの抗力が加わると考えられる。従来の研究では液滴の抗力係数として剛体球のモデルを用いた評価が行われている[1]。すなわち、等温場での剛体球の落下運動で液滴の落下運動を模擬している。以上の液滴の運動方程式を 4 次のルンゲクッタ法で解いた結果 (Case 2-2 の結果を代表として表示) と実験測定値を Fig. 2 に示す。総落下時間の実験値が 1.615~1.780s であるのに對して、計算値は 1.45s であり、計算モデルは燃焼液滴の実際の落下運動より速い落下運動を示した。燃焼液滴と剛体球の違いから液滴の変形、周囲ガス温度上昇による物性値変化、液滴表面からの蒸発などが液滴にかかる抗力に影響すると考えられ、そのモデル化については今後の課題とした。

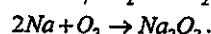
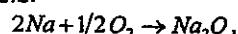
#### 3.2. 着火遅れ時間

液滴は滴下開始から 0.540s~0.864s (落下距離 1.3m~3.1m に相当) 後に着火した。着火遅れ時間とその他の測定量との相関は見られなかった。

#### 3.3. 液滴の燃焼量

燃焼量  $\Delta m$  は初期液滴質量  $m_i$  と回収液滴質量  $m_c$  の差から求めたため、その誤差は各測定誤差の相乗平均となる。従って、燃焼量が小さい場合にはその相対誤差は大きく、Case 2-3 と 2-4 では 52% と 40% となった。しかしながら、燃焼量が大きな場合、すなわち落下距離が長い場合は相対誤差が 18% 以下となり、過去の測定[1]と比較して測定精度は向上している。

Case 2 シリーズは落下距離を変えた測定である。落下距離が着火位置に近い Case 2-4~2-7 は、落下開始から着火までの燃焼量 (表面酸化反応) が無視できるほど小さい事を示した。従って、燃焼量の評価は着火後の燃焼のみを考えればよい。ここでは、着火遅れ時間測定値から着火後の燃焼時間を与え、燃焼量を計算した。燃焼量は、前報[1]と同じく強制対流下での液滴燃焼に対する蒸発係数を用いた D<sup>2</sup> 则から求めた燃焼率を燃焼時間で積分して求めた。化学反応は以下の 2 式を考慮し、その割合を入力で与えた。



燃焼率の計算に用いる液滴落下速度は、落下時間測定値から求め

た各計測区間の平均落下速度とした。測定値のない Case 1-3 及び Case 2-3~2-5 については液滴の初期条件が近い Case 1-4 及び Case 2-2 の値をそれぞれ用いた。

燃焼量の計算値と測定値の比較を Fig. 3 に示す。計算の燃焼量は、反応式割合をパラメータとして含み、Na<sub>2</sub>O のみが生成される場合が上限値、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> のみが生成される場合が下限値となる線分となる。測定値は横軸方向に 2 倍の幅をもち、直線で結んで表示した。計算値は測定値の誤差範囲内に入っている、十分予測できている。燃焼率は液滴落下速度の平方根に比例し、燃焼量はその時間積分値である。従って、より詳細な燃焼の比較、燃焼率の時間変化や燃焼量と反応式割合の対応関係など、を行うためには落下速度、落下時間のより正確な計算予測が必要であると考える。

#### 4. まとめ

落下距離 8m の実験装置を使用して、ナトリウム液滴の燃焼量、着火遅れ時間、落下時間という基礎的なデータを精度よく測定する事が出来た。今後、燃焼が液滴の落下運動に与える影響、燃焼量のより詳細な評価を行っていきたいと考えている。

#### 文献

1. 宮原・荒、第 36 回燃焼シンポジウム講演論文集、pp.812-814 (1998)

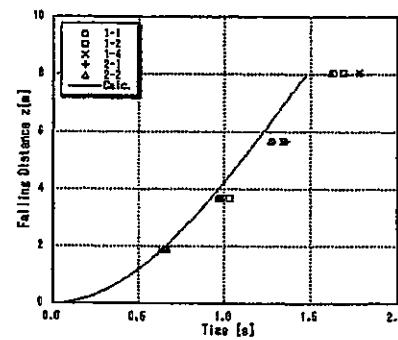


Fig. 2 Falling distance as a function of time.

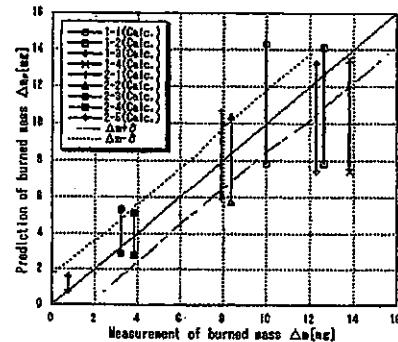


Fig. 3 Measurements and predictions of burned mass.

第40回燃焼シンポジウム (2002/12/4~12/6・大阪)

B342

## ナトリウム液滴の着火遅れ時間に及ぼす酸素濃度、液滴直径、温度、相対速度の影響

Effects of Oxygen Concentration, Droplet diameter, Initial Temperature, and Relative Speed on the Ignition Delay of Sodium.

深田 博一<sup>1\*</sup>・牧野 敏<sup>2</sup>・堤 規之<sup>1</sup>FUKADA, Hirokazu<sup>1\*</sup>, MAKINO, Atsushi<sup>2</sup>, TSUTSUMI, Noriyuki<sup>1</sup><sup>1</sup> 静岡大学大学院 〒432-8561 静岡県浜松市城北 3-5-1

Graduate School, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

<sup>2</sup> 静岡大学工学部 〒432-8561 静岡県浜松市城北 3-5-1

Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

## 1. 緒論

優れた熱伝導性媒体であるナトリウムは、原子力発電施設において用いられている。しかし、ナトリウムは非常に活性で、高温では空气中で着火することもあり、ナトリウム火災の事故も起きている。

本研究では、ナトリウム燃焼の基礎的研究として、落下液滴燃焼という形態にて、ナトリウム液滴の着火遅れ時間に及ぼす各種要因(酸素濃度、初期液滴直径、初期温度、相対速度)の影響を実験的に調べるとともに、解析との比較・検討を行った。

## 2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。実験装置は、燃焼室、液滴生成装置、ヒータ、酸素濃度計、および燃焼室内を酸化剤界隈気にするための酸素・窒素ポンベ、コンプレッサ、送風機からなる。燃焼室は48 mm × 87 mm の長方形断面で、全長 1.5 m の簡型である。グローブボックス内は窒素で満たされ、燃焼室とは仕切弁で区切られている。燃焼室には窒素、酸素、空気の混合気を流し、コンプレッサを用いて燃焼ガスを強制排出している。ナトリウムは液滴生成装置内で溶解し、窒素で加圧された後、バルブを開くことによりノズルから吐出される。ノズルはヒータに固定され、ヒータの温度を変えることにより、ナトリウム液滴の初期温度を変えることができる。

撮影方法は、初期液滴直径の測定用として、8 mm ビデオカメラ(シャッタースピード 1/10000 s)に接写レンズを取り付け、窒素界隈気中のナトリウム液滴を撮影した。着火遅れ時間の測定用として、デジタルビデオカメラ 2 台(シャッタースピード 1/30 s)で燃焼室を上下に分割してそれぞれ撮影した。撮影した画像はパソコンに取り込み、解析を行った。その際、液滴の落下速度が極端に違うものや、液滴が斜めに落下したもの、分裂した複数の液滴が着火しているようなものは測定しないこととした。

着火の定義は、発光が液滴全体に広がった地点とし、その様子がデジタルビデオカメラの画像で確認できた場所とした。

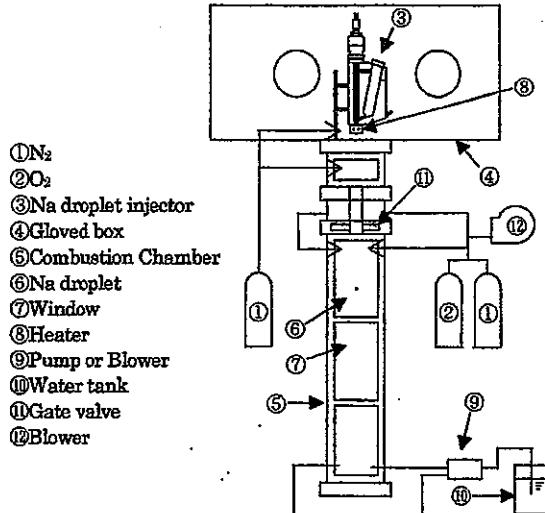


Fig. 1 Experimental apparatus.

着火遅れ時間の定義は、燃焼室に液滴が入ってから着火が確認されるまでの距離を、液滴の落下速度で割ったものとした。

## 3. 着火に関する解析

ナトリウム液滴の着火においては、ナトリウムの蒸気圧が非常に低いということから、液滴表面での反応が大きな要因となっていると考えられる。ナトリウムは熱伝導性が良好であるため、液滴内の温度が一様と仮定すると、液滴温度の時間変化は、表面反応による熱発生と液滴表面からの熱損失を用いると、次式のように表せる。

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_F C_I \frac{dT}{dt} = 4\pi r_s^2 q^0 V_F W_F \left( \frac{\rho_g Y_O}{W_0} \right)^n B_S \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - 4\pi r_s^2 h(T - T_\infty) \quad (1)$$

さらに、初期温度からのわずかな隔たりを  $\delta T_0 \theta$  と表示するとともに、無次元変数を用いて表示すれば、式 (1) は、

$$\frac{d\theta}{d\tau} = e^\theta - \gamma \quad (2)$$

となる。ここで無次元時間は  $\tau = t/\Delta$  である。そして、

$$\Delta = \frac{6B_S(Y_{O\infty})^n}{(2r_s)\rho_F} \frac{V_F W_F}{W_0^n} \left( \frac{p\bar{W}}{RT_0} \right)^n \left( \frac{q^0}{C_I T_0} \right) \left( \frac{E}{RT_0} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (3)$$

$$\tau \Delta = \frac{6Nu}{(2r_s)^2} \frac{\lambda_g}{\rho_F C_I} \frac{T_0 - T_\infty}{T_0} \frac{E}{RT_0} \quad (4)$$

とおく。式 (2) を初期条件  $\theta_{t=0}=0$ 、着火時の温度上昇  $\theta_{\text{ignition}} \rightarrow \infty$  の条件下で解くと、無次元着火遅れ時間及び有次元での着火遅れ時間は、それぞれ次式となる。

$$\tau_{ig} = \frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{1}{1-\gamma}\right) \quad (5)$$

$$t_{ig} = \tau_{ig} \frac{(2r_s)\rho_F}{6B_S(Y_{O\infty})^n} \frac{W_0^n}{V_F W_F} \left( \frac{RT_0}{p\bar{W}} \right)^n \left( \frac{C_I T_0}{q^0} \right) \left( \frac{RT_0}{E} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (6)$$

よって、式(6)に各物性値を代入して着火遅れ時間の理論値を得た。

## 4. 実験結果および考察

## 4.1. 酸素濃度の影響

Fig. 2 に酸素濃度と着火遅れ時間の関係を示す。なお、初期液滴直径は約 1.6 mm であった。図より、酸素濃度が高くなるにつれて、着火遅れ時間が短くなることがわかる。これはナトリウムの表面で反応する酸素の量が増加し、その結果、表面反応が促進されるためと考えられる。また、着火限界付近では着火遅れ時間の幅が大きくなっている。さらに、液滴の初期温度の影響に関しては、同図より、693 K, 723 K, 773 K と初期温度が高くなるにつれて着火遅れ時間が短くなることがわかる。これは液滴の温度が高いと表面反応が促進されるためと考えられる。

## 4.2. 初期液滴直径の影響

Fig. 3 に初期温度 723 K、酸素濃度 20 % (質量分率 0.22) における初期液滴直径と着火遅れ時間の関係を示す。図より、液滴直径が約 1 mm の時に着火遅れ時間が最も短くなり、それより小さく、または大きくなるにつれて着火遅れ時間が長くなることがわかる。

これは液滴直径が大きくなると熱容量が増加し、表面反応による温度上昇が抑制されるためと考えられる。また、液滴直径が小さいと熱損失が増加し、液滴の温度上昇が抑制されるためと考えられる。

#### 4.3. 相対速度の影響

Fig. 4 に初期温度が 693 K, 723 K, 酸素濃度が 20 % (質量分率 0.22) における、相対速度 (液滴の落下速度と酸化剤流速との差) と着火遅れ時間の関係を示す。初期液滴直径は約 1.6 mm であった。図より、相対速度が 0 m/s に近いほど着火遅れ時間が短く、相対速度の増大にともない着火遅れ時間が長くなることがわかる。これは相対速度の増加により熱損失が増大し、液滴の温度上昇が抑制されるためと考えられる。

#### 4.4. 包括的パラメータ

着火に関する解析において、式 (6) より、着火遅れ時間  $t_{ig}$  と酸化剤濃度  $Y_{O_2}$ 、初期液滴直径  $2r_i$  を包括的に整理すると、初期温度  $T_0$  の関数である次式が得られる。

$$\frac{t_{ig}(Y_{O_2})}{2r_i} = \tau_* \frac{\rho_f}{6B_s} \frac{W_o}{\nu_f W_f} \left( \frac{RT_o}{pW} \right)^n \left( \frac{C_f T_o}{q^0} \right) \left( \frac{RT_o}{E} \right) \exp \left( -\frac{E}{RT_o} \right) \quad (7)$$

式 (7) から求めた理論値と実験値を Fig. 5 に示す。着火遅れ時間や酸素濃度、初期液滴直径が異なるにもかかわらず、着火限界を除いた場所においては、 $t_{ig}(Y_{O_2})/(2r_i)$  がほぼ同じ値になっていることがわかる。

#### 4.5. 着火限界

それぞれの理論曲線において、グラフが立ち上がっている場所 (着火限界) は、 $\gamma = 1$  に対応しているので、式 (3), (4) から次式が得られる。

$$2r_i(Y_{O_2})^n = \frac{Nu \lambda_s}{\rho_s q^0 B_s} \frac{W_o}{\nu_f W_f} (T_o - T_e) \exp \left( -\frac{E}{RT_o} \right) \quad (8)$$

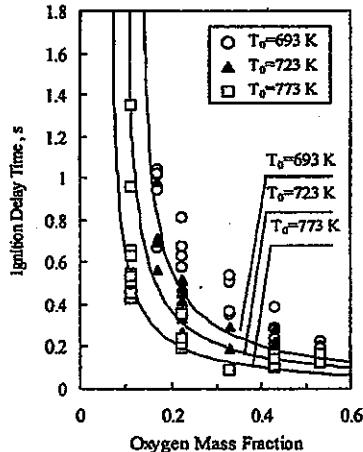


Fig. 2 Ignition delay time as a function of oxygen mass fraction.

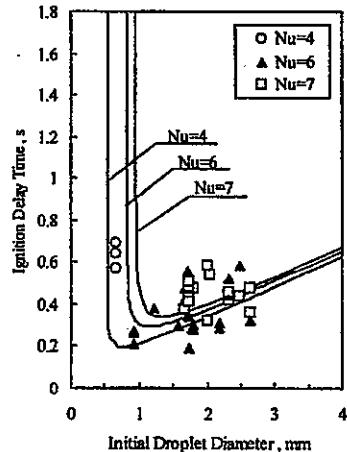


Fig. 3 Ignition delay time as a function of initial droplet diameter.

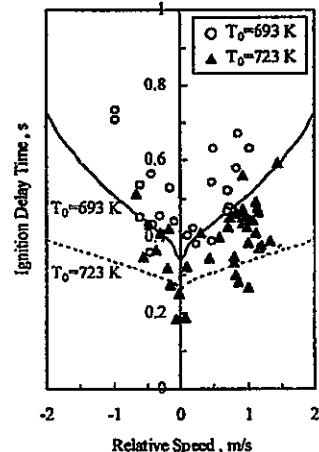


Fig. 4 Ignition delay time as a function of relative speed.

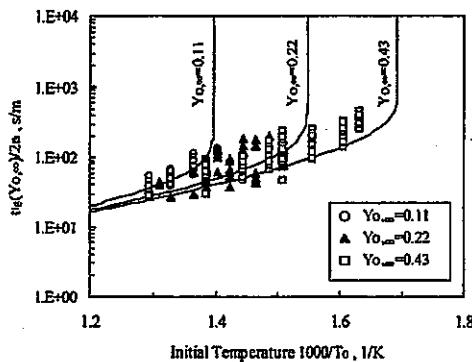


Fig. 5 Arrhenius plot of the comprehensive parameter  $t_{ig}(Y_{O_2})/(2r_i)$ .

式 (8) から求めた理論値と実験値を Fig. 6 に示す。図より、理論値の線より上側で着火が起こり、下側では未着火であったことが確認できる。

#### 5. 結論

(1) 酸素濃度、または初期温度が高くなるにつれて着火遅れ時間は短くなる。

(2) 初期温度 723 K、酸素濃度 20 % (質量分率 0.22) においては、初期液滴直径が約 1 mm の時に着火遅れ時間が最も短く、その前後では着火遅れ時間が長くなる。

(3) 初期温度 693 K, 723 K、酸素濃度 20 % (質量分率 0.22) において、相対速度が 0 m/s に近づくにつれて着火遅れ時間が短くなる。

(4) 解析との比較により、各データの信頼性や、パラメータ間のつながり、さらには着火限界について議論ができるようになった。

#### 謝辞

本研究は消防研究所との共同研究によって実施されたこと、また研究を行うにあたり本学技官の島田和彦氏、本研究室の方々の御協力を得たことを記し、謝意を表します。

#### 参考文献

- Richard, J. R., Delbourgo, R., and Laffitt, P., 14th Symp. (Inst.) on Combust., C. I., Pittsburgh, 1973, p.39-48.
- Morewitz, H. A., Johnson, R. P., and Neison, C. T., Nuclear Engng. Design, 42:123-135, (1977).
- 堤, 牧野, 第 39 回燃焼シンポジウム, pp.375-376, (2001).

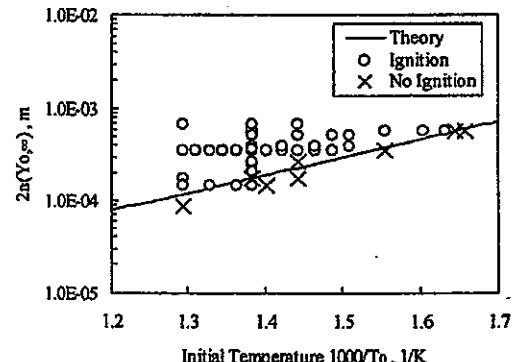


Fig. 6 Arrhenius plot of the comprehensive parameter  $2r_i(Y_{O_2})$  for the ignition limit.

第40回燃焼シンポジウム (2002/12/4~12/6・大阪)

B343

## ナトリウムプール上の蒸気層の構造に関する研究

## A Study on the Structure of Sodium Vapor Layer

鶴田 俊\*・廖 赤虹

TSURUDA, Takashi\*, LIAO, Chihong

独立行政法人消防研究所 〒181-8633 三鷹市中原3-14-1

National Research Institute of Fire and Disaster, 3-14-1 Nakahara, Mitaka, Tokyo 181-8633, Japan

## 1. まえがき

ナトリウムを単原子分子雰囲気中で加熱溶融し、ナトリウムプールの温度を493K以上に昇温すると発光現象が観察された[1]。発光波長から、ナトリウムD線発光であることが分った。この系のナトリウムD線発光の詳細な機構は不明であるが、ナトリウム原子の関与する機構によって生じていると考えることができる。発光領域には熱電対で計測できる程度の発熱はない。しかし、ナトリウムD線のエネルギーが2eV以上であることから何らかの機構によるエネルギー発生がおきている。そこで、数値計算により観察された発光分布がどのような濃度場に形成されているかを調べた。

## 2. 数値計算モデル

実験は、図1に示す実験装置を用いた。内径85mm、長さ400mmのガラス円筒内部に外径17mmの円筒形ステンレス製カップを50mmの気流整流用ビーズ層の中央に設置した。ステンレス製カップ上面は、ガラス円筒底部から200mmの位置に取り付けられている。ステンレス製カップは電気ヒーターにより、ナトリウムD線の発光が観察される493K以上に加熱される。ナトリウムは、内径15mmのステンレス製カップ内に充填した。ガラス円筒内部には底部からガラスピース層を通して室温のアルゴン、ヘリウム、を供給した。供給速度は、20l/minであり、平均流速は、 $5.9 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ である。

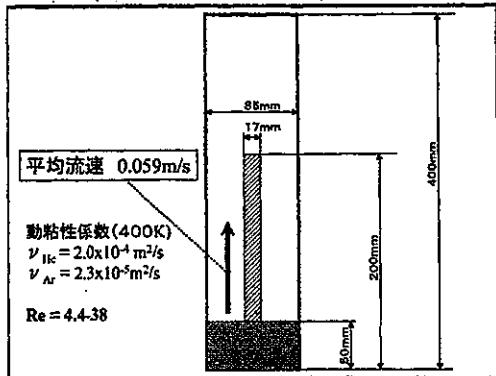


Fig. 1 Schematic of experimental setup

カップ直径を代表長さとし、代表的な温度を400Kとするとレイノルズ数Reは、ヘリウムで4、4、アルゴンで38である。

実験は、温度分布のある同軸流中で行っているが、数値計算は計算時間短縮のために簡略化したモデルを用いた。数値計算に用いたモデルは、二次元等温非圧縮流れとした。このことによりカップ下流における熱対流による加速を再現できなくなっている。また、外部のガラス円筒の壁面での流れは、付着条件ではなく一様流れで与えた。このことによりカップ周囲の流速が低く評価されることになった。

## 3. 数値計算

流れ場の計算は、フラクショナルステップ法[2]でRe=40の条件で行った。カップ周囲のナトリウム蒸気濃度分布は、流れ場の速度分布をもとに移流拡散方程式により求めた。

ナトリウム蒸気圧は、文献[3]を基に推定した。

400Kで $1.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、500Kで $9.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、600Kで5.7Paであった。全圧100kPaの下では、ナトリウム濃度が最大でも0.01%程度であることを考慮し、流れ場と濃度場を独立に計算した。

移流拡散方程式の拡散係数には、ヘリウム中のナトリウムとアルゴン中のナトリウムの数値が必要である。ナトリウムの衝突直徑と単原子分子との相互作用エネルギーが与えられればChapman-Enskogの理論式[4]から拡散係数を求めることができる。今回は、理論式に必要なデータを見出せなかったので、室温におけるヘリウムとアルゴン中における様々な物質の拡散係数[4]を分子量をパラメータとして整理した式から推定した。推定した400Kにおけるナトリウムのヘリウム中の拡散係数は、 $1.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 、アルゴン中の拡散係数は、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

ナトリウム蒸気の供給は、仮想的にナトリウム液面表面上部3mmの厚みの計算要素に600Kにおけるナトリウムの蒸気圧5.7Paを与えることによりおこなった。これは、ナトリウム液面表面近傍に渦が形成されたり、ナトリウム表面が膨らむ現象等流れ場の計算に取り込めない要素を平均化して濃度

場に反映させるためである。

#### 4. 計算結果

ナトリウムの発光は、ナトリウムプール温度493K以上で観察されている。ナトリウムの発光機構の詳細が不明なので、ナトリウム蒸気濃度がほぼ493Kの蒸気圧に等しい0.1Pa以上の領域を図2に示す。図の横軸は、カップ中心からの距離、R, mm、縦軸は、ナトリウムプール表面からの距離、Z, mmである。R<0は、ヘリウム中の濃度分布、R>0は、アルゴン中の濃度分布を示す。ヘリウム中では、アルゴン中に比べカップ中心から離れたところでナトリウム蒸気濃度が上昇することが分る。

#### 5. 実験結果との比較

図3にヘリウム中とアルゴン中におけるナトリウムの発光の様子を示す。図2と比較するとカップ近傍の発光領域の形状と0.1Pa以上の領域の形状はほぼ一致している。しかしながら浮力の影響を取り入れていないためにカップ上数mmより下流では、計算結果のほうが半径方向へ大きく広がっている。この傾向は、ヘリウムに比べアルゴンで大きく現れている。図3の中でナトリウムの発光強度の大きい部分を計算によって得られたナトリウム蒸気濃度分布と比較すると拡散輸送により上流側へナトリウムが運ばれる部分にはほぼ一致している。

#### 6.あとがき

単原子分子雰囲気中のナトリウム蒸気濃度分布を数値計算によって求め、実験で観察された発光分布と比較した。ヘリウム中のナトリウム発光分布と0.1Pa以上のナトリウム蒸気濃度の領域はほぼ一致することが分った。アルゴン中では、浮力の効果を考慮していないためにカップから下流に離れるに従いそれが増加した。

これまで計測が困難であった低濃度のナトリウム蒸気の存在が、単原子分子気体中で可視化できていることがわかった。

#### 7. 文献

- 鶴田 俊、塵 赤虹、齊藤 直、第39回燃焼シンポジウム講演論文集、pp.47-48(2001)
- 河村哲也、流れのシミュレーションの基礎、pp.63-88(2002)
- M.W.Chase,Jr., C.A.Davies, J.R.Downey,Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald, and A.N.Syverud, JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part II, Cr-Zr, pp.1565-1571(1985)
- E.L.Cussler, DIFFUSION Mass transfer in fluid systems, pp.105-113(1984)

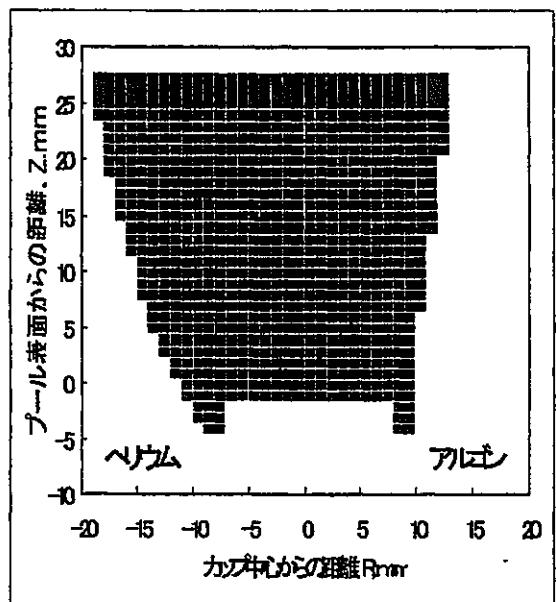


Fig.2 Sodium vapor distributions

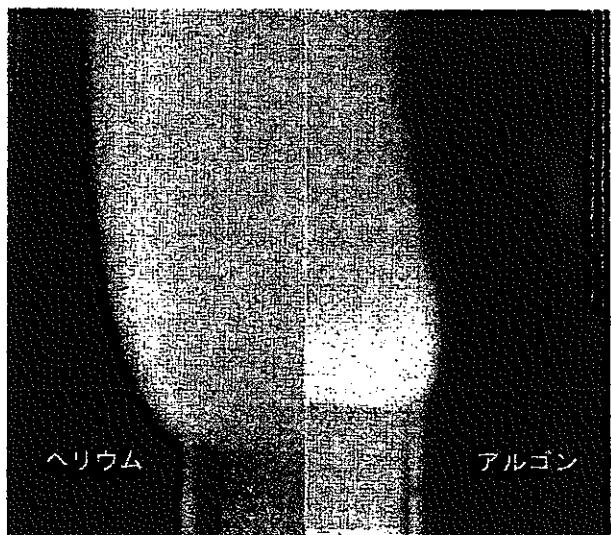


Fig.3 Sodium emission images

## ナトリウム燃焼残渣の安定化（2）

### Experimental Study of Prevention Measures against Sodium Combustion Residuum Reignition (2)

石川 浩康<sup>1\*</sup>・大野 修司<sup>1</sup>・宮原 信哉<sup>1</sup>

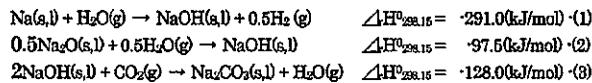
ISHIKAWA, Hiroyasu<sup>1\*</sup>, OHNO, Shuji<sup>1</sup>, MIYAHARA, Shinya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター 〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute, 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Ibaraki-ken 311-1393, Japan

#### 1. 緒言

液体金属ナトリウム（Na）を冷却材として用いる原子炉において、Na 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、Na の燃焼を窒素ガスにより途中で停止させた場合、未燃焼 Na を含む燃焼残渣が 50°C 程度まで冷却するのを待って再び空気雰囲気とすると再着火がある。<sup>1) 2)</sup> 3) ただし、このような再着火現象は、次に示す(1)～(3)の化学式のように湿り炭酸ガスによって残渣表面の Na および Na 酸化物を炭酸化 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) させることにより防止（安定化）できることを前回報告した。<sup>4)</sup>



前回は約 1g の Na を用いた基礎実験において安定化方法を確立させたことを報告したが、本報告においては、kg オーダーの Na を用いた確認実験を実施したので報告する。

#### 2. 実験装置

実験装置の概要を図1に示す。実験装置は試験容器、ナトリウム供給タンク、乾燥空気および窒素ガス供給系、調整ガス供給系および排気系からなる。試験容器は、直径が約1.3m、高さが約2.2m、容積が約3m<sup>3</sup>のステンレス（SUS304）製タンクである。Naを漏えい燃焼させる燃焼皿の表面空間には図2に示すように温度測定用の熱電対（K型、0.75級、シーズ径1.6mm）を配置し、温度データをデータロガーへ記録する。Na供給タンクへは予め約2.5kgのNaを空気と非接触で充填した。

Na燃焼用の空気は、ポンベからの乾燥空気または大気のどちらかを選択できる。乾燥空気および窒素ガスは排気流量とバランスするように入最大で2m<sup>3</sup>/minまで供給できる。また調整ガス供給ラインは、予め酸素（O<sub>2</sub>）3%、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）4%、窒素（N<sub>2</sub>）93%に調整したガスを湿分（H<sub>2</sub>O）供給装置に接続し、試験条件に合わせた所定の湿分濃度と流量で供給することができる。また、排気系はNa燃焼時に発生するエアロゾルを回収するためのスクラバおよびHEPAフィルタを有する。

#### 3. 実験条件および実験手順

実験条件は、これまでの基礎実験の結果<sup>4)</sup>を基に Na 漏えい事象を勘案した上で設定した。実験は2回実施したが、1回目の実験（実験1：3月晴天時に実施）ではポンベから供給した乾燥空気中に、高さ 1.5m から 507°C のナトリウム 2.5kg を 15 分間漏えい（漏えい速度：10kg/h）燃焼させ、漏えい終了と同時に試験容器内を窒素ガス置換することによりナトリウム燃焼を停止させた。燃焼残渣が常温となるのを待った後、調整ガス（O<sub>2</sub>：3%，CO<sub>2</sub>：4%，N<sub>2</sub>：93%）に絶対濃度 0.6% の湿分（露点温度：0°C）を混ぜた安定化ガスを 200L/min の流量で供給して安定化を行った。ただし、湿分の供給は初期の 10 分間とし、残り 58 分間は調整ガスだけの供給とした。安定化終了後、大気（気温：14.3°C、露点温度：約 0°C、相対湿度：36.3%）を 2m<sup>3</sup>/min の流量で取り込み、再着火しないことを確認した。

2回目の実験（実験2：6月雨天時に実施）では Na 漏えい燃焼の雰囲気を大気（気温：18.2°C、露点温度：14.7°C、相対湿度：80%）

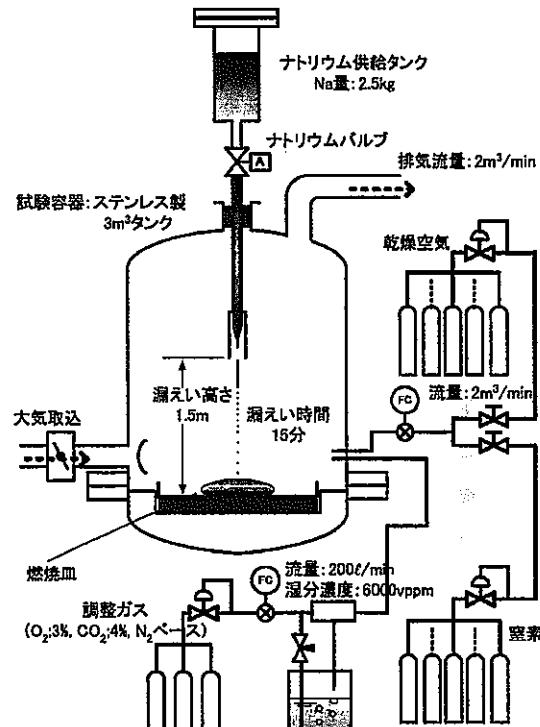


図1 実験装置の概要

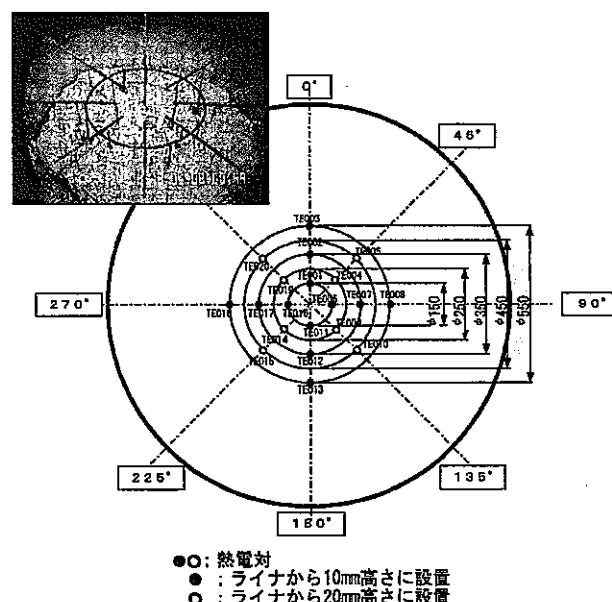


図2 燃焼皿表空間熱電対配置図

に変えたが、他は実験1とほぼ同一条件でNaを漏えい燃焼させ、窒素置換し、安定化を行った。安定化の確認も実験1と同様に大気置換によって行ったが、その際に取り込んだ大気（気温：19.5°C、露点温度：16.8°C、相対湿度：85.5%）は実験1と比較して高温度となった。

#### 4. 実験結果と考察

図3、4、5、6、7および8に燃焼皿の表面空間に配置した熱電対による温度測定結果を示す。

##### 4.1 Na漏えい燃焼

実験1のNaプール直径は約50cmであり、漏えい開始約7分でプール広がりが停止した。これと比較して実験2のNaプール直径は約60cmでプール広がりには約12分を要している。このプール広がりの相違は燃焼雰囲気中の湿分濃度の違いによるものと考えられる。実験1、2ともに、Na漏えい終了直後の窒素注入によって1から2分の間にNa燃焼残渣の温度が低下していることから、窒素ガス置換によってNaの燃焼が停止したことが分かる。

##### 4.2 燃焼残渣の安定化

実験1の安定化時の温度上昇は約7°Cであったのに比較して、実験2においては約30°Cの温度上昇があった。この差の原因是2点あり、1点は燃焼残渣表面から熱電対までの距離（燃焼残渣の厚さ）が違ったことが挙げられる。もう1点は燃焼雰囲気中の湿分濃度による影響で、実験2では前述の化学式(1)および(2)がNa漏えい燃焼中にも生じたことにより実験1に比べてNaOHが多く生成し、安定化の際に前述(3)式の炭酸化反応（発熱反応）が実験1より促進された結果と考えられる。

##### 4.3 安定化の確認（大気通気）

安定化した燃焼残渣が空気に曝しても再着火しないことを確認するために、試験容器内に大気を通気させた結果、実験1、2とともに再着火を起こさなかった。実験2においては、熱電対支持構造物に溜まった潮解液が燃焼残渣表面に落下し、これが反応して火点が発生することが数回あり、図8に見られる数点の急激な温度変化はこの時の温度を計測したものである。ただし、このように火点が部分的に発生した場合においても、それぞれが瞬時に終息し、炎が広がることはなかった。このことからも今回の安定化方法が有効であるといえる。

##### 4.4 分析の結果

安定化の確認を終えた後の最終的な残渣を窒素ガス中で採取し、X線回折(XRD)および化学分析により各化学組成を調べた。図9にサンプル採取後の燃焼残渣の写真を示すが、表層は薄い黄白色で深層は濃い灰色であった。分析の結果、採取部分によってばらつきはあるものの以下のようないきなり結果となった。

実験1の結果において、表層(図9の黄白色部分)ではNa;8wt%，Na<sub>2</sub>O；38wt%，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；5wt%，NaOH；42wt%，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>；7wt%であった。深層(濃い灰色部分)ではNa；22wt%，Na<sub>2</sub>O；63wt%，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；0.5wt%，NaOH；7wt%，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>；7wt%であった。

実験2において、表層(黄白色部分)ではNa；2wt%，Na<sub>2</sub>O；33wt%，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；2wt%，NaOH；53wt%，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>；10wt%であった。深層(濃い灰色部分)ではNa；40wt%，Na<sub>2</sub>O；48wt%，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>；0.3wt%，NaOH；14wt%，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>；3wt%であった。

これらの結果から、実験2では表面での安定化効果は大きく、深層においては安定化効果が小さいということが分かった。これを裏付けるように、実験2の残渣を最終処分する際に深層部を大気に曝したところ、Naが残存する部分(濃い灰色の部分)から再着火が発生した。また、Na燃焼時に湿分濃度が高い方がより炭酸化しやすいことが双方の分析結果から判明した。

#### 5. 結言

2.5kgのNaを用い、基礎実験結果を基に窒素による燃焼停止後のNa燃焼残渣を湿り炭酸ガスによって安定化させる(再着火を防止する)確認実験を2回実施した。Na燃焼雰囲気の違いは、Naプール形状に多少の違いを生じさせたが、安定化の結果に大きな違いを生じさせなかつた。安定化確認の大気通気においては、湿分濃度が高い場合に潮解が進行することにより、残渣と潮解液の接触が起ることが判明したが、その場合においても発生した火点が燃え広がらないことを確認することができた。

#### 参考文献

- Hilliard, R.K., et al, HEDL-TME 74-37 (1977).
- 斎藤, 他: 平成11年度日本火災学会研究発表会概要集, A-23 (1999).
- 大野, 他: 第37回燃焼シンポジウム講演論文集, D-342 (1999).
- 石川, 他: 第39回燃焼シンポジウム講演論文集, A-322 (2001).

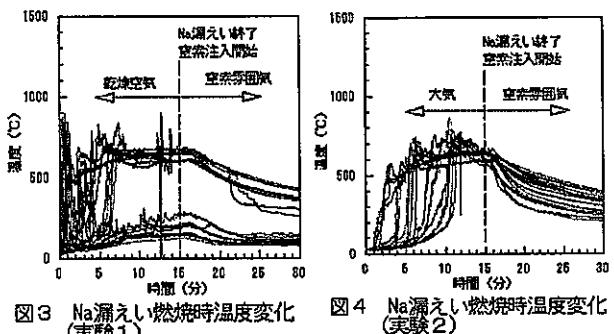


図3 Na漏えい燃焼時温度変化  
(実験1)

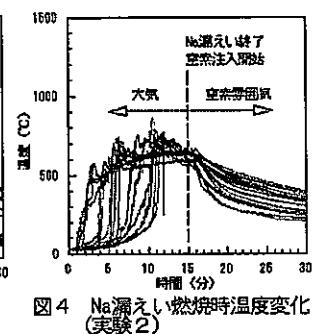


図4 Na漏えい燃焼時温度変化  
(実験2)

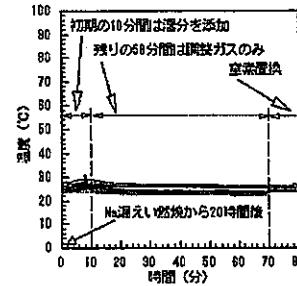


図5 安定化時の燃焼残渣  
温度変化 (実験1)

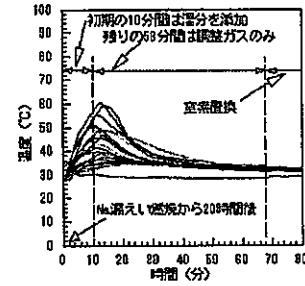


図6 安定化時の燃焼残渣  
温度変化 (実験2)

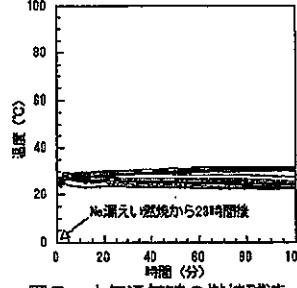


図7 大気通気時の燃焼残渣  
温度変化 (実験1)

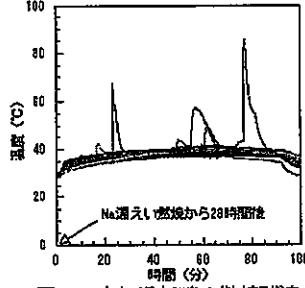


図8 大気通気時の燃焼残渣  
温度変化 (実験2)

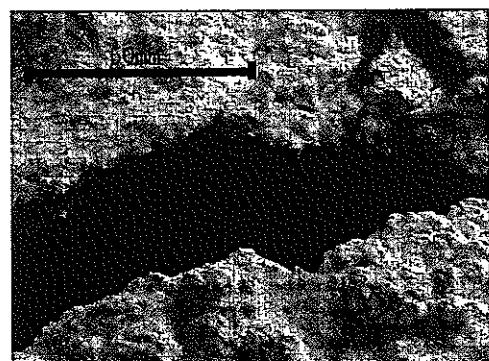


図9 燃焼残渣のサンプル採取後写真

第40回燃焼シンポジウム（2002/12/4～12/6・大阪）

P315

## 溶融ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との接触挙動

Contact behavior between molten sodium and sodium peroxide reagent

廖 赤虹<sup>a</sup>・鶴田 俊<sup>b</sup>LIAO, Chihong<sup>a</sup>, and TSURUDA, Takashi<sup>b</sup><sup>a</sup>独立行政法人消防研究所 〒181-8633 東京都三鷹市中原3-14-1

National Research Institute of Fire and Disaster, 3-14-1 Mitaka, Tokyo, 181-8633, Japan

## 1. まえがき

金属ナトリウムは高速増殖炉の冷却材として大量に使われているだけでなく、高性能電池の材料としても用途が広げられている。一方、ナトリウムは消防法の危険物第3類に分類される消火が困難な物質でもある。金属ナトリウム、特に高温の溶融ナトリウムがきわめて高い反応性を持ち、希ガスおよび空素ガス以外のほとんどすべてのガスおよび液体と反応し、炭酸ナトリウム以外の多くの無機固体物質とも反応する。そのほかに、ナトリウムは自身の酸化生成物と反応する特異な性質を持っている。金属ナトリウムそのものを対象とする消火研究は以前から行われていたが、ナトリウムとその酸化物との相互作用による危険性について、まだ情報が少ない。

われわれはナトリウム漏洩火災の対策を検討する研究の一環として、ナトリウムとその酸化物との相互作用に関する一連の実験を行ってきた。これまでの研究で、ナトリウムはその酸化生成物の存在により

- 1) 消火後の燃焼残渣が室温で空気と接触すると発火する<sup>[1]</sup>
  - 2) 溶融ナトリウムが消火できる低酸素雰囲気中でも断続的に着火・燃焼を繰り返すことがある<sup>[2]</sup>
  - 3) 溶融ナトリウムがその酸化生成物と接触するとき、温度によって共存するか激しく反応するかと2つのパターンがある<sup>[3]</sup>
- のような特異の挙動があることがわかった。これらの挙動は主にナトリウムと酸化物中の過酸化ナトリウムとの反応によるものと考えているが、酸化物中の酸化ナトリウムがどのような働きをしているか、また、ナトリウムと過酸化ナトリウムがどのような形態で共存しているかはまだ解明されていない。以前、Newman & Smithはガラス容器中で金属ナトリウムを市販の過酸化ナトリウム試薬で覆い一緒に加熱し、融点付近の温度で着火したことを報告したが、溶融状態のナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との共存した時間は融点に達してから着火までの0.5s程度しかなかった<sup>[3]</sup>。

本研究では、溶融ナトリウムの温度と過酸化ナトリウム試薬の温度を変えながら、両者を接触させ、そのときの挙動を観測した。その結果をナトリウムとその酸化生成物との接触時の挙動と比較し、両者の接触反応と共存の条件について検討した。

## 2. 実験装置と実験方法

実験には、図1に示した小型の同軸流カッパーバーナーを使用した。燃焼容器は内径15mm、深さ5mmのSUS316製のもので、底部に加熱ブロックと外径1.6mmのシース熱電対を取り付けた。ナトリウム温度の制御は市販のON/OFF式の半導体温度制御装置を使って行った。空気および窒素をバーナー底部にある整流用のガラスピーズ層を通して導入した。それらの流量はマスフロコントローラを用いて調整した。試料の温度は容器の底に取り付けた熱電対で測定した。実験の様子はビデオカメラで記録した。

実験に使用したナトリウムは純度98%以上の角棒状のものであり、過酸化ナトリウム試薬（以下は試薬といふ）は純度85%のものである。窒素はポンベ詰めのものを使用した。また、空気は乾燥機付きのコンプレッサーから供給され、実測の露点は-14°Cであった。

実験では、窒素雰囲気中で粒状、または粉碎した試薬を燃焼容器に約0.5gを詰め、バーナーのガラス管にある操作窓を通して加熱ブロックにセットする。また、比較に使うナトリウム酸化生成物（以

下は酸化生成物という）のサンプルはナトリウム温度300°Cと酸素濃度5%の条件で作ったもので、冷却し粉碎した後、約0.2gずつ燃焼容器に詰めて実験に備えた。

実験時、試薬、または酸化生成物と溶融ナトリウム供給容器に入れたナトリウムをそれぞれに所定の温度まで加熱する。その後、燃焼容器の上方約20mmの高さからナトリウム1滴（約0.2g）を試薬、または酸化生成物に落下させ、接触時の挙動を観測した。そのほかに、ナトリウムと試薬、または酸化生成物が接触したまま加熱する実験も行った。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との接触挙動

実験では、ナトリウムの加熱温度を400～500°C、また、試薬の温度を50～400°Cの範囲内で変化させながら、両者を接触させた。以前報告した溶融ナトリウムが酸化生成物と接触させたときと同様に、試薬を用いる場合にも両者が温度によって激しく反応するか、または共存するかとの2つのパターンを示した。図2には500°Cのナトリウムが50°Cの試薬に落下して激しく反応した状況を示した。この結果より、溶融ナトリウムと酸化生成物との反応は主にナトリウムと酸化生成物中の過酸化ナトリウムとの反応であることが確認できた。また、図3には400°Cのナトリウムが同じ温度の試薬に落下し、共存している様子を示した。これまでの実験では、溶融ナトリウムが酸化生成物と共存できることがわかったが、酸化生成物に多くの酸化ナトリウムが含まれるため、ナトリウムが直接に過酸化ナトリウムに触れたかどうか不明である。本実験の結果から、溶融ナトリウムが直接に過酸化ナトリウムに接触しても共存できることがわかった。

図4に溶融ナトリウムが試薬及び酸化生成物と接触するときの温度による影響を示した。試薬の場合では、ナトリウムを450°C以

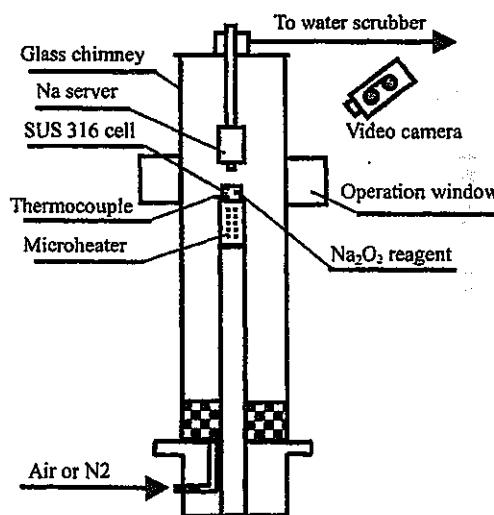


Fig.1 Illustration of sodium coaxial burner

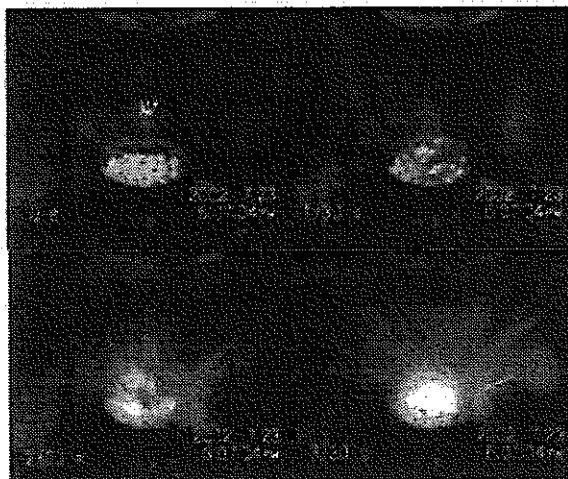


Fig.2 Reaction between molten sodium and sodium peroxide reagent in the contact



Fig.3 Coexistence of molten sodium and sodium peroxide reagent

上に加熱しなければ、試薬とただちに反応しなかった。それに対し、300℃の溶融ナトリウムが300℃の酸化生成物とただちに反応した。それは接触表面の形状に関係していると推測する。ただし、ナトリウムの温度が500℃まで上げると、酸化生成物や試薬の温度に関係なく、接触によりただちに反応することになる。

### 3.2 表面形状と反応温度

酸化生成物や試薬の表面形状が接触時の挙動に与える影響を調べるために、それらを粉碎した状態で溶融ナトリウムに接触させた。その結果、形成した状態のままの珊瑚状酸化生成物と粒状の試薬に

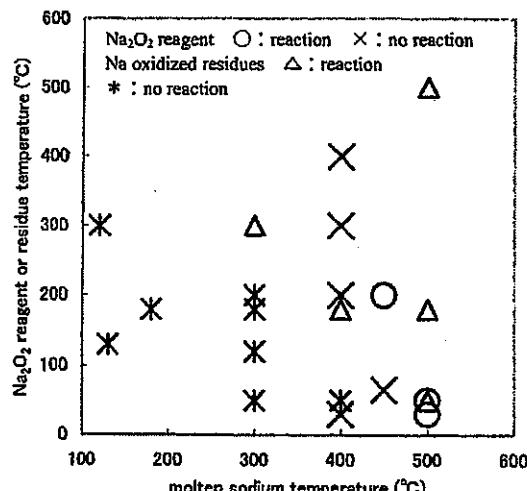


Fig.4 Temperature and contact behavior

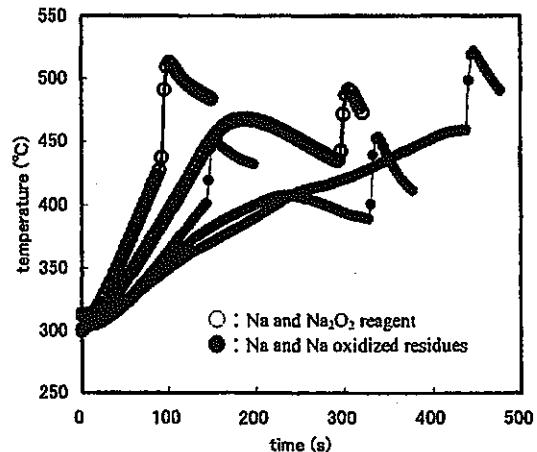


Fig.5 Temperature record in heating crushed sodium peroxide reagent or sodium oxidized residues with molten sodium.

比べ、粉碎された状態の酸化生成物や試薬が溶融ナトリウムと接触した時の最低反応温度は高くなつた。また、珊瑚状の酸化生成物と粒状の試薬を比較すると、表面のより粗い酸化生成物のほうがより低い温度で反応した。一方、図5に示したように粉碎した酸化生成物および試薬をそれぞれに300℃に加熱し、その上に300℃のナトリウムを落下させてから、共存したままで温度を上げていって挙動を観測した。そのときの反応の最低温度はいずれも400℃前後であった。その結果より、それらの反応は接触時の表面状態にも関係していることがわかつた。また、図5のグラフに示したように、反応が必ずしも温度上昇の途中で起きるではなく、温度低下の過程で発生したこともある。そのような共存や反応開始の機構について今後さらに研究する必要がある。

酸化生成物と試薬が溶融ナトリウムと反応する時の様子からみると、試薬の反応は眩しい発光を伴い、反応継続時間がやや長かった。それに対し、酸化生成物の場合では、発光強度がやや弱いが、反応継続時間が短く、酸化生成物がたくさん飛び散る傾向がある。それは試薬に比べ、酸化生成物のほうが多孔質に近く、溶融ナトリウムがその中に染み込みやすいことが原因と考えられる。

### 4.まとめ

溶融ナトリウムとその酸化生成物との共存および反応開始の機構を検討するために、酸化生成物の代わりに試薬を用い、両者の温度を変えながら接触させ、そのときの挙動を観測した。その結果から、以下のことがわかつた。

1. 500℃以下のナトリウムがその酸化生成物や試薬に落下するとき、それらの表面形状と温度によって、ただちに反応せず共存することがある。
2. 溶融ナトリウムとその過酸化ナトリウムとの共存は、多量の酸化ナトリウムの介在によるものではなく、溶融ナトリウムが過酸化ナトリウムに直接に触れても400℃まで共存できる。
3. 酸化生成物や試薬の表面が粗いほど、溶融ナトリウムとの反応が起こりやすい傾向がある。

本研究は科学技術振興事業団の「重点研究支援協力員事業」により得られた成果である。

### 参考文献

1. 廖、鶴田、斎藤、第37回燃焼シンポジウム講演前刷集、pp.517-518 (1999).
2. 廖、斎藤、鶴田、日本火災学会研究発表会概要集、p.160-163, (2000).
3. Newman and Smith, J. Brit. Nucl. Eng. Sci. Vol.12, pp.117-119, (1973).

# 溶融ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬との接触挙動

## Contact behavior between molten sodium and peroxide reagent

廖 赤虹、鶴田 俊

LIAO, Chihong, TSURUDA, Takashi

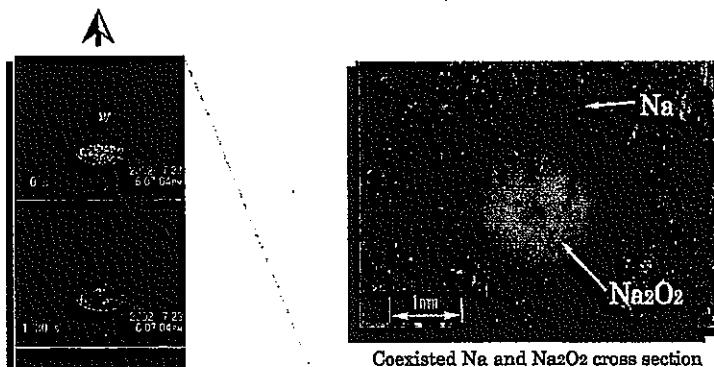
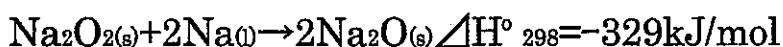
独立行政法人消防研究所

National Research Institute of Fire and Disaster

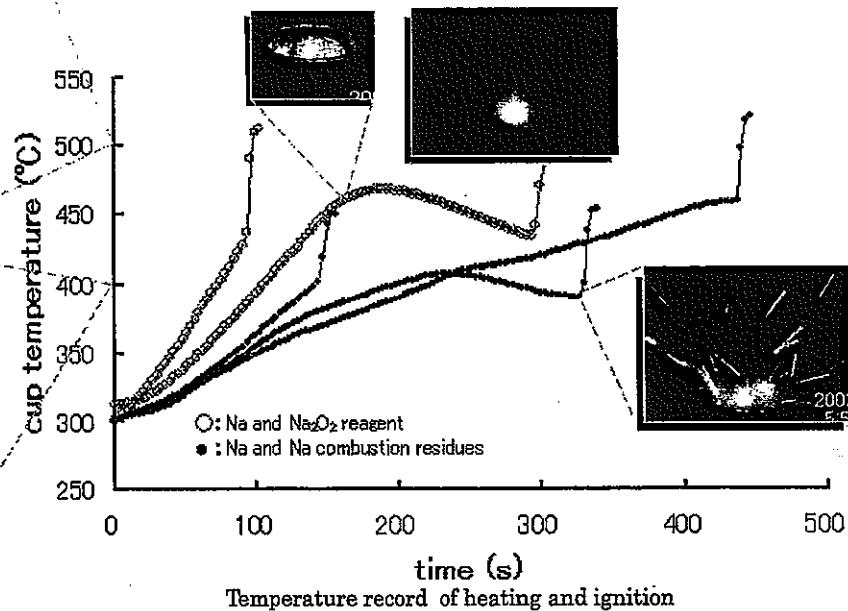
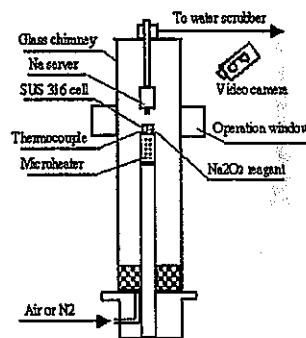
**研究概要** 不活性ガスで消火したナトリウムの燃焼残渣にNaとNa<sub>2</sub>O及びNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が同時に存在することがある。共存できないとされる還元剤の溶融ナトリウムと強酸化剤の過酸化ナトリウムとの共存形態および反応開始条件を検討するために、酸化生成物の代わりに過酸化ナトリウム試薬を用い、ナトリウムと試薬の温度を変えながら接触させ、そのときの挙動を調べた。その結果、接触時の温度によって、溶融ナトリウムが過酸化ナトリウムと直接に触れても共存することができ、また共存している両者が温度の変化により共存状態から激しい反応に移ることもあることを明らかにした。

**研究背景** 金属ナトリウムは高速増殖炉の冷却材として大量に使われているだけでなく、高性能電池の材料としても用途が広げられている。溶融ナトリウムが漏洩して火災となる場合、ナトリウムとその固体酸化生成物が混ざり合う状態にあり、単体のナトリウムにない特異な反応挙動を示す。従って、ナトリウム火災対策や安全性評価を行うには、ナトリウムとその酸化生成物との相互作用を明らかにしなければならない。

### 実験結果



### 実験装置と方法



### まとめ

- (1) 従来共存できないとされる溶融ナトリウムと過酸化ナトリウムが接触時の温度により直接に触れても共存できる。
  - (2) 両者の共存状態は不安定なものであり、温度の変化により激しい反応に移ることがある。
- 従って、ナトリウム火災対策の安全性評価や燃焼残渣の処理にこのような相互作用を充分に考慮しなければならない。

## 静止ナトリウム液滴の自発着火過程の温度測定

## Temperature Measurement of Spontaneous Ignition Process of Suspended Sodium Droplet

佐藤 研二<sup>1\*</sup>・酒井 康弘<sup>1</sup>・大野 修司<sup>2</sup>SATO, Kenji<sup>1\*</sup>, SAKAI, Yasuhiro<sup>1</sup>, OHNO, Shuji<sup>2</sup><sup>1</sup> 東邦大学理学部 T274-8510 船橋市三山2-2-1  
Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan<sup>2</sup> 核燃料サイクル開発機構大洗工学センター T311-1398 茨城県大洗町成田町4002  
Japan Nuclear Cycle Development Institute, 4002 Narita-cho, O-arai, Ibaraki 311-1398, Japan

## 1. はじめに

高温液体ナトリウムの漏えいによる火災では、落下するナトリウム液滴の着火・燃焼が生じる。この状況が周囲に及ぼす影響を評価する資料を得るために、落下ナトリウム液滴の着火・燃焼現象に関して多くの実験、理論、数値解析による研究が行われてきた。しかし、落下運動する液滴近傍の様子を実験的に詳しく調べるのは容易ではなく、着火過程、燃焼帯構造の詳細についてはまだ十分解明されていない。著者らは最近、Richard らが高温雰囲気で行った懸垂ナトリウム液滴(静止液滴)の着火・燃焼の実験[1]の手法を参考に、高温不活性雰囲気中で生成させた静止ナトリウム液滴を急に常温空気流中にさらしたときの自発着火過程の観察を試みてきた[2,3]。今回は、着火遅れ時間に及ぼす空気流速と初期液滴温度の影響を高速度カメラで調べるとともに微細シース熱電対を用いて液滴温度の時間変化の測定を試み、液滴温度変化と着火の様子の対応関係を調べた。

## 2. 実験

グローブボックス等を用いた実験装置の概要は前報[3]とほぼ同じであるが、液滴温度の測定系を追加するとともに、生成途中のナトリウム液滴表面での酸化進行の防止を徹底する等の改善も行った。

実験では、高温ヘリウムが流れるガラス管内で液滴生成ノズル先端に懸垂させたナトリウム液滴を、ヘリウム流れの遮断と同時にガラス管取り外し操作を行うことにより上向きの室温(25 °C)空気流に瞬時にさらし、自発着火現象を生じさせる。液滴生成ノズルは外径1.0 mm、内径0.6 mmのステンレス管で、その中の液体ナトリウムが上方のβアルミニナへの通電によって先端から押し出される。空気にはポンベから供給される乾燥空気を用い、湿分の影響を取り除いた周囲条件とした。初期液滴温度は、ヘリウム流中の液滴に直接シース熱電対を接触させて確認した。着火過程の液滴温度の時間変化は、ガラス管外部に置いた水平方向移動装置に取り付けたK型シース熱電対(シース被覆: 外径0.3 mm、ステンレス製)先端を、ガラス管取り外し直後(ガラス管移動開始から約0.1s後)に液滴中心付近まで動かし静止させて測定した。

現象の直接像はデジタルメモリ方式のカラー高速度ビデオカメラを用いて、250 fps、露光時間2 msで撮影・記録した。撮影では、カメラ側にクセノンランプを2個を配置し、さらに液滴後方に明背景として液滴輪郭、煙等の視認性を高めるためにフラッドランプを新たに加えて照明とした。

設定液滴直径は4 mm(水平方向直径)一定とし、初期液滴温度と空気流速はそれぞれ300~400 °C、20~60 cm/sの範囲で設定した。

## 3. 結果と考察

## 3.1. 着火遅れ時間

着火過程の途中の気相では、まず境界層状の煙層(微粒子雲)が成長し、やがて液滴全体にわたり表面近傍に薄層のオレンジ色の発光域が現れ、発光域はだいにその強度を増し火炎状になりながらその外縁が半径方向外側に移っていく。本研究では、この液滴表面近傍の気相中で発光が現れる時刻を着火時刻とみなし、ガラス管が移動し始める時刻から着火時刻までの時間を着火遅れ時間とする。

Fig.1に、着火遅れ時間と空気流速との関係を、初期液滴温度  $T_i$  をパラメータとして示す。液滴直径の設定は4mmであるが、実測値では最大で±0.2mmのばらつきが見られた。着火過程の液滴温度測定では、室温に近い温度状態にある熱電対を急に高温の液滴に突

き刺す方法をとったために、熱電対が着火遅れ時間に与える影響もあわせて調べた。図では熱電対の有無により別記号で示したが、着火遅れ時間に及ぼす有為な影響は認められなかった。どの流速でも温度が高いほど着火遅れ時間が減少する。実験を行ったのは比較的低流速域であるが、この流速範囲では、いずれの初期液滴温度においても、流速が増すほど着火遅れ時間が短くなっている。流速依存性は流速が大きくなるにつれて小さくなるように見える。

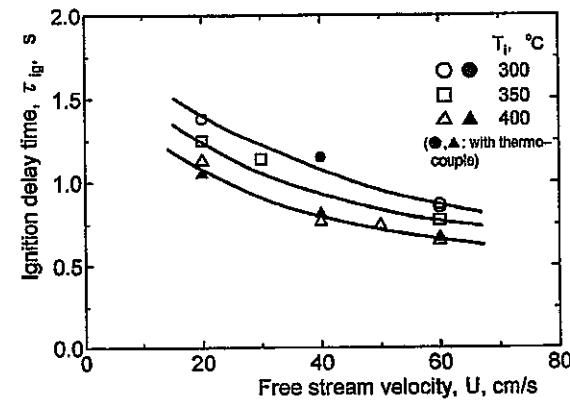


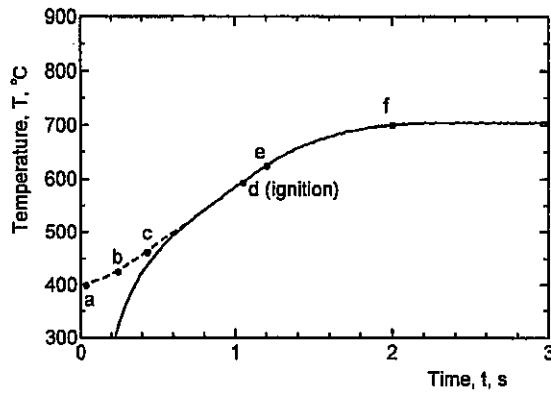
Fig.1 Variations of ignition delay time with free-stream velocity. (Droplet diameter  $D = 4 \pm 0.2$  mm)

## 3.2. 着火過程の様子と液滴温度の時間変化

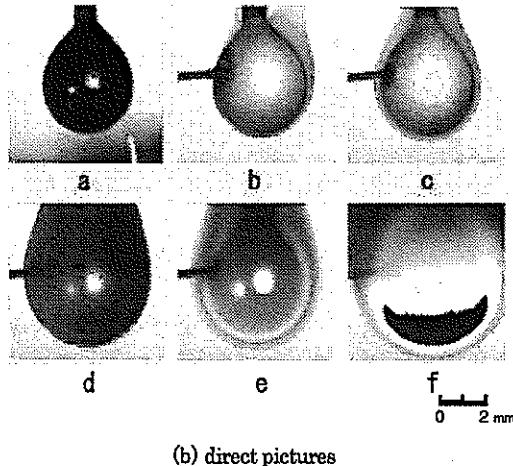
Fig.2に、液滴温度の時間変化と高速度カメラの映像の関係を示す(初期液滴温度400 °C、空気流速20 cm/s)。温度一時間図の中には対応する映像の記号も示した。液体ナトリウムは非常に大きな熱伝導率をもつ[4]ため、液滴内部の温度は広い範囲で一様であると考えられる。一方、計測前の熱電対の温度が室温に近く、さらにシース被覆の直径がシース方式のものとしては小さいものの0.3 mmあることから、熱電対が計測開始直後に液滴温度に十分追従しきれない期間が生じている。得られた温度曲線の比較から、0.6 s程度でこの追従遅れの影響がかなり解消されていると考えられる。図には、この影響が大きいとみられる期間における液滴温度の推定値を破線で示した。

液滴が酸素を含む雰囲気にさらされると、表面に青みがかった皮膜が急速に広がり金属光沢が全くみられない状態が一時的に(a~b間にて)現れる。その後c付近で急激に光沢が強まり全表面が融解した状態となる。光沢が急に強まるときの液滴温度は、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の融点である約460 °C付近であり、Yuasa[5]がよどみ板形状のナトリウム試料について比較的高速な流れ場で行った着火実験で表面の膜が解けるのを観察した温度ともほぼ一致している。この完全な融解がみられる以前から徐々に光沢がもりはじめる、並行して表面に沿った気相部分でごく粒子径の小さな微粒子を含む煙層の成長がわずかにがらみられる。なお、初期温度が300 °Cの場合には、皮膜に覆われている期間に数多くの針状の突起が出現して成長し、溶解の進行とともに消滅する現象が観察された。

融解後、煙層は厚みと不透明度を増していく、やがて表面近傍か



(a) temperature-time diagram



(b) direct pictures

Fig.2 Temperature-time diagram recorded and corresponding direct pictures.  $T_i = 400^\circ\text{C}$ ,  $D = 3.96\text{ mm}$ ,  $U = 20\text{ cm/s}$ 

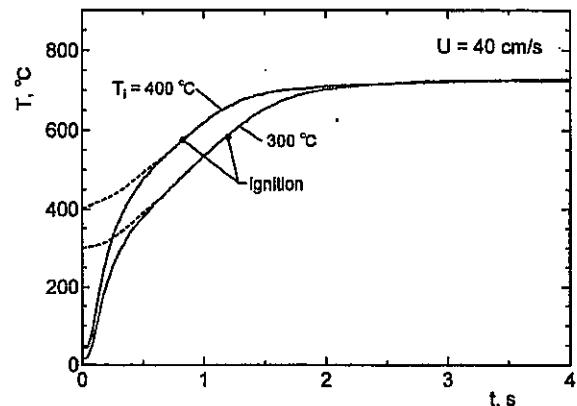
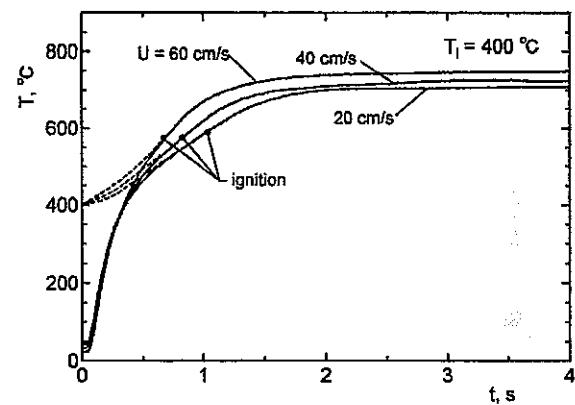
ら前述のオレンジ色の気相発光が液滴全体にわたって始まって始めて着火とみなした状態となる。煙層は、低流速であるほど、着火直前の厚みが大きく着火までの不透明度の時間変化が相対的に緩慢となる。

着火直後は煙層の不透明度が一時的に大きく低下する(e)が、その後発光の強まりとともに再び不透明度が増し準定常的な燃焼状態へと移行する(f)。液滴温度は、着火後もしばらく同じような上昇速度で増加を続けやがてある温度に漸近的に近づく。

Fig.3, Fig.4 に、それぞれ、初期液滴温度と空気流速による液滴温度の時間変化の違いの比較を示す。図中に着火時刻も示している。液滴温度または流速が大きくなると着火に至るまでの時間が短くなるが、着火時の液滴温度はおおよそ  $550\sim600^\circ\text{C}$  の範囲にあり大きな変化はみられない。この温度は、Yuasa の乾燥空気中での着火実験[6]において Na の D 線の発光強度の急上昇で定義した着火時刻におけるナトリウム内温度とおおむね一致している。流速条件等が異なる実験間で気相発光が盛んになるときの液相温度に大きな差異がみられないことから、強い気相反応の開始と液相温度との間に強い関連があることが示唆される。

着火後準定常的な状態に漸近的に近づいたときの液滴温度は、空気流速が同じ場合には初期液滴温度に依存しない。一方、空気流速を変えたときは、流速が増すほど高くなる傾向がみられる。

通常、炭化水素系液滴の準定常状態での燃焼時の液滴温度は、液滴表面付近がほぼ液体の蒸気で占められることになる沸点付近まで上昇するとされる。これに対し、今回測定された準定常状態でのナトリウム液滴温度は  $700\sim750^\circ\text{C}$  の範囲にあり、ナトリウムの沸点である  $881^\circ\text{C}$  より  $100\text{ K}$  以上低い。 $750^\circ\text{C}$  におけるナトリウムの蒸気圧は約  $0.026\text{ MPa}$ [4]で、大気圧に比べかなり低い。本研究の実験では、懸垂部分への熱損失の存在が影響した可能性も考えられるが、液滴の準定常状態での温度は火炎構造を考える上からも重要で

Fig.3 Comparison of temperature-time diagrams recorded.  $U = 40\text{ cm/s}$ .Fig.4 Comparison of temperature-time diagrams recorded.  $T_i = 400^\circ\text{C}$ .

あり、実験方法も含めさらに今後検討する必要があると考えられる。

#### 4.まとめ

常温乾燥空気流中での高温静止ナトリウム液滴の着火実験を比較的低流速範囲で、液滴直径  $4\text{ mm}$ 、初期液滴温度  $300\sim400^\circ\text{C}$  について行い、高速度カメラで観察するとともに液滴温度を計測した。

主な結果は以下の通りである。

- 1) 気相でのオレンジ色の発光の出現で定義した着火までの時間は、初期液滴温度または空気流速が大きいほうが短い。
- 2) 着火に先行して液滴表面溶融が起きそのときの液滴温度は約  $460^\circ\text{C}$  であり、また着火時の液滴温度は  $550\sim600^\circ\text{C}$  である。
- 3) 液滴内部の温度上昇速度は着火時刻の前後で大きく変化することはない。
- 4) 準定常的燃焼状態に近づくにつれて漸近する温度として  $700\sim750^\circ\text{C}$  の値が観察されたが、この温度は沸点よりかなり低く、今後検討が必要である。

最後に、実験に協力していただいた武隈明子君、渡部 純君に感謝いたします。

#### 文献

1. Richard, J.R., Delbourgo, R., Laffite, P., Proc. Combust. Inst. 12: 39-48 (1969)
2. 佐藤・酒井, 第 36 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.809-811 (1998)
3. 佐藤・酒井, 第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.505-506 (1999)
4. Bomelburg H.J., Smith C.R.F., et al., Sodium-NaK Engineering Handbook Vol.1, 1-167 (1972)
5. Yuasa, S., Proc. Combust. Inst. 20: 1869-1876 (1984)

Appendix-III 燃焼シンポジウム以外の講演論文

# 溶融ナトリウムの酸化雰囲気暴露時間と生成物の組成

廖 赤虹（消防研）、鶴田 俊（消防研）、斎藤 直（消防研）

## Effect of Exposure Time of Molten Sodium in Oxidation Atmosphere on Composition of Sodium Oxides

LIAO Chihong\*, Takashi TSURUDA\*, and Naoshi SAITO\*

\*National Research Institute of Fire and Disaster

### 1. はじめに

ナトリウムの酸化生成物が高い反応性を有することはわれわれのこれまでの実験で明らかにした<sup>1,2)</sup>。また、そのなかにNa<sub>2</sub>O以上に酸化された過酸化物が多く存在することも加水分解の実験でわかった<sup>3)</sup>。高温のナトリウムが漏洩し火災が発生する場合、高温のナトリウムが先にできたナトリウムの酸化生成物と接触することは考えられる。そのときの危険性を予測するには、酸化生成物中の過酸化物の含有量を把握する必要がある。しかし、生成物中の過酸化物の含有量について文献によつてかなり異なり<sup>4,5,6)</sup>、また、酸化反応の条件と生成された過酸化物の含有量との関係もまだ把握されていない。

本研究では、過酸化物の含有量と酸化生成物の形成条件との関係を把握するために、ナトリウムの加熱温度、雰囲気の酸素濃度および酸化雰囲気の暴露時間を変えて実験を行い、各条件で生成された酸化生成物の組成を異なる分析方法で調べて検討した。

### 2. 実験装置と実験方法

実験には、図1に示した小型の同軸流カッパーを用いた。試料容器は内径15mm、深さ10mmのSUS316製のもので、底部に150Wの加熱ブロックと外径1.6mmのシーズ熱電対を取り付けた。温度制御は市販の半導体温度制御装置を使って行った。空気および窒素はバ

ーナー底部にある整流用のガラスビーズ層を通して導入され、流量はマスフロコントローラで調整した。ガスの切り替えは空気駆動式ソレノイドバルブを用いて行った。試料の温度は容器の底に取りつけた熱電対で測定した。

また、ナトリウムの酸化生成物を採取するために、燃焼容器と加熱ブロックとの間に直径50mm、厚み0.5mmのステンレス板を受け皿として取り付けた。

実験に使われたナトリウムは、市販の純度98%以上の角棒状のものである。空気は乾燥

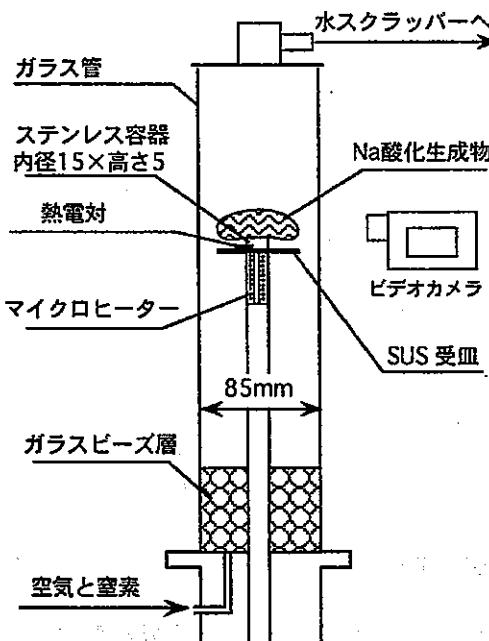


図1 実験用同軸流バーナーの略図

機付きのコンプレッサーにより、窒素は窒素ポンベにより供給され、それぞれの相対湿度は10%および0.5%以下であった。

実験では、窒素雰囲気中でナトリウム表面の被膜を削り取り、打ち抜き器で直径約14mmの円柱を打ち抜く。それを容器に充填してから、窒素雰囲気中でバーナーの加熱プロック上にセットする。20l/minの窒素を流しながら、一旦約550°Cまで加熱してから所定の温度まで冷却し、同じ流量の所定酸素濃度のガスに切り替えて、所定の暴露時間まで雰囲気を保持し、ナトリウムを酸化させた。実験時、エアロゾルが止まった時点はナトリウムが反応しつくしたと見なし、暴露時間はそれより長く設定した。その後、ナトリウム酸化生成物を窒素雰囲気で室温まで冷却してから、ポリエチレン製の保管容器に密閉して組成分析に備える。

組成分析は、加水分解の方法と過マンガン酸カリウム酸化還元滴定の方法（以下は過マンガン酸滴定法という）を用いた。過マンガン酸滴定の方法はJIS規格で定めたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬の純度分析に使われる方法で行った。

加水分解の方法は、ナトリウム酸化生成物に水を加え、発生したガスを捕集してガスクロマトグラフィーで組成を分析する方法であ

る。大気圧で生成されるナトリウムの酸化物はNa<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の2種類のみで、Na<sub>2</sub>Oに水を加えても酸素が発生しないことから、加水分解で発生した酸素の体積よりNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量を割り出すことができる。図2に加水分解に使われるガスの発生・捕集装置を示した。ナトリウム酸化生成物のサンプルは窒素雰囲気中で反応管に移して重量を測った。ガストライシングを用いて反応管のシリコンゴム栓からガスの発生を調整しながら純水を注入した。発生したガスをフラスコに集め、重量の変化を測定することにより容積を求めた。その後、ガスの成分をガスクロマトグラフ法で分析して、酸素と水素の発生量を求めた。また、加水分解後の残液は過マンガン酸滴定の方法を用いて調べ、検出した過酸化ナトリウムの含有量を加水分解の結果に加えた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 溶融Naの酸化条件とNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量

ナトリウム酸化生成物中の過酸化物の含有量と酸化生成物の形成条件との関係を把握するため、Naの加熱温度を300°Cと500°C、雰囲気の酸素濃度を3%と7%および21%、また、酸化雰囲気への暴露時間を3600sまで変えて実験を行い、ナトリウムが反応しつくした酸化生成物中のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量を分析した。図3にその結果を示した。

図3の横軸は酸化性雰囲気の暴露時間で、縦軸は2つの方法で測定された酸化生成物中のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量である。暴露時間の600sより短いデータはエアロゾルの発生がほぼ終了した時点で測定されたもので、600s以上のデータはエアロゾルの発生が終了した後も酸化雰囲気を所定の時間までそのまま保持して測定されたデータである。また、白抜きのマークは過マンガン酸滴定法により、黒塗りのマークは加水分解法により測定された結果を表す。

この結果をみると、暴露時間が600sより短い場合、すなわちエアロゾルの発生がほぼ終止まった時点で、加水分解法により測定され

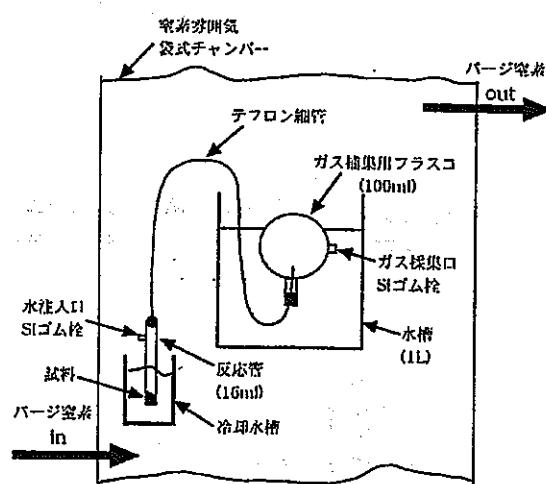
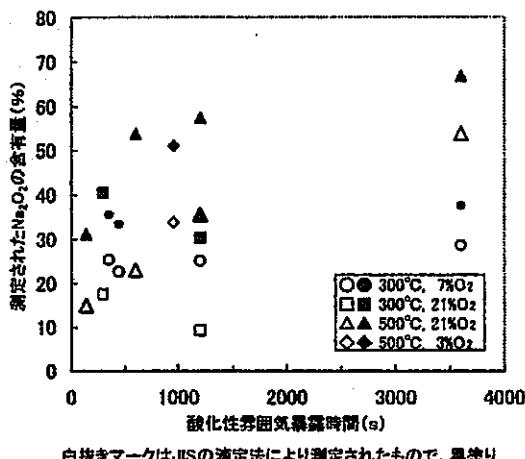


図2 ガス発生・捕集方法の概略図

図3 Na酸化生成物中のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量

たNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量は、加熱温度に関係なくNa酸化生成物の約30~40%を占める。この結果は、M. Reuillonらの加水分解法により測定された結果<sup>1)</sup>と一致している。

しかし、同じ条件でできた酸化生成物に対して、過マンガン酸滴定法により分析されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量は約15~25%にとどまり、加水分解法の測定結果と一致しなかった。全体から見ても、加水分解法で分析されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量は、酸化生成物の約30~70%を占め、それに対し、過マンガン酸滴定法で分析されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量は、酸化生成物の約10~50%であり、同条件の加水分解法の結果より約10~30%低かった。ただし、その変化の傾向は加水分解法の結果とほぼ平行している。また、いずれの分析方法からもNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量が酸化生成物の主要成分として検出されたことがある。

酸素濃度によるNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量への影響について、同じ加熱温度と暴露時間において、酸素濃度の違いによるNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量の差は、ほとんど1割以内であり、実験や分析の誤差を考慮すると顕著な影響があると認められなかつた。ということは、ナトリウム漏洩時の雰囲気の酸素濃度は、燃焼の強度および酸化の速度に影響を及ぼすが、形成された酸化生成物中のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量にあまり影響を与えない。言い換えれば、低酸素雰囲気でできたナトリ

ウム酸化生成物にも、空気中に燃えて形成された酸化生成物と同程度のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が含有し、高い反応性を有する。

加熱温度によるNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量への影響について、300°Cにおいて、加水分解法と過マンガン酸滴定法で測定されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量は、酸素濃度21%と暴露時間1200sの1個のデータを除けば、それぞれ約30~40%と15~25%の範囲内に収まり、暴露時間にあまり影響されなく、エアロゾルの発生が止まった時点のレベルに維持されていることがわかった。一方、500°Cにおいて、暴露時間の増加につれ、加水分解法で測定されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量は約30%から70%まで増え、過マンガン酸滴定法で分析されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の含有量も、上述の1個のデータを除いて、約15%から50%まで増加した。

### 3.2 分析方法による影響の検討

過マンガン酸滴定法により測定されたNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分析値は、平均で加水分解法の結果の約60%である。両者による分析結果が一致しない原因を探るために、市販のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬を使って比較実験を行った。表1にナトリウム酸化生成物および市販のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬に水を加える時の水温の上昇と発熱量を示した。使ったNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬は純度85%以上のものである。この実験により、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬が溶解する時水温が変化しなかつたのに対し、ナトリウム酸化生成物に水を加えると、顕著な発熱と水温の上昇があることがわかった。

JIS K 8231によると、過マンガン酸滴定法

表1 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>試薬とNa酸化生成物溶解時の水温変化

| 酸化物生成条件                           | サンプル量(g) | 水温変化(°C/80ml) | 発熱量(kJ/g) |
|-----------------------------------|----------|---------------|-----------|
| Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 試薬 | 0.25     | 0             | 0         |
| 500°C, 21%, 600s                  | 0.15     | 1.0           | 2.3       |
| 500°C, 21%, 600s                  | 0.32     | 1.5           | 1.6       |
| 500°C, 21%, 143s                  | 0.33     | 2.1           | 2.1       |
| 500°C, 21%, 1200s                 | 0.36     | 1.4           | 1.3       |
| 300°C, 21%, 300s                  | 0.38     | 2.5           | 2.2       |
| 300°C, 7%, 360s                   | 0.33     | 2.5           | 2.5       |
| 300°C, 7%, 450s                   | 0.31     | 1.7           | 1.9       |
| 300°C, 21%, 300s                  | 0.48     | 3.5           | 2.5       |
| 300°C, 7%, 360s                   | 0.43     | 2.0           | 1.5       |
| 500°C, 21%, 300s                  | 0.47     | 3.0           | 2.2       |
| 500°C, 3%, 960s                   | 0.32     | 2.5           | 2.6       |

による $\text{Na}_2\text{O}_2$ 試薬の純度測定は10°C以下の希硫酸中で行うことである。サンプルが発熱する場合、測定結果にどのような影響を与えるかを調べるために、溶液温度を変えて過マンガン酸滴定法による分析を試みてみた。市販の $\text{Na}_2\text{O}_2$ 試薬を用いて、蒸留水および1%の硫酸溶液の温度を変えて過マンガン酸滴定法により分析された $\text{Na}_2\text{O}_2$ 純度の変化を図4に示した。液温が5~80°Cの間では、温度の上昇につれ、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の分析値がほぼ直線的に低下するが、低下率は5%以内であり、2種類の分析方法による分析値の違いに比べ、大きな影響ではない。しかし、液温を沸点の100°Cに上げると、検出された $\text{Na}_2\text{O}_2$ の割合は急激に低下し、10°C以下の液温の場合に比べ約20%低下した。このことは気泡の発生が $\text{Na}_2\text{O}_2$ の検出率に大きく影響することを示唆する。ナトリウム酸化生成物が水に接触するとき、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 試薬に比べ激しく反応することは目視で確認できたことから、接触時に局所の瞬間温度が溶液の沸点以上に上がることも考えられる。そのため、Na酸化生成物が水に接触するときの発熱は、過マンガニ酸滴定法による $\text{Na}_2\text{O}_2$ の検出率を低下させる主な原因であると推測できる。また、これまで金属ナトリウムと過酸化ナトリウム試薬を一定の割合で混ぜた模擬サンプルを用いて過マンガニ酸滴定法で分析してみたところ、分析値は $\text{Na}_2\text{O}_2$ の実際の割合より低くなっている。

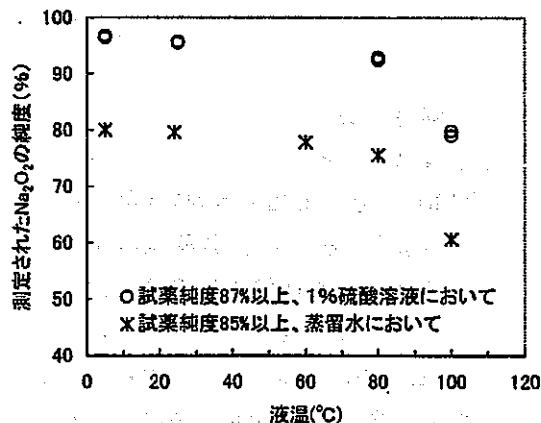


図4 液温変化による $\text{Na}_2\text{O}_2$ の分析値への影響

従って、酸化生成物中に未反応のNaあるいは $\text{Na}_2\text{O}$ が多く存在する場合には、JISの $\text{Na}_2\text{O}_2$ 試薬純度分析の方法はNa酸化生成物の組成分析に適切な方法ではない。

#### 4.まとめ

エアロゾルの発生が認められなくなるまでナトリウムを酸化する場合の溶融ナトリウムの酸化条件を変えて、形成された酸化生成物の組成を、過マンガニ酸滴定法と加水分解法で調べ、以下のことわかった。

酸化生成物中の $\text{Na}_2\text{O}_2$ の含有量は雰囲気の酸素濃度にあまり影響されないので、低酸素雰囲気で形成された酸化物も、空气中でできた酸化物と同じ比率の $\text{Na}_2\text{O}_2$ を含み、高い反応性を有する。

酸化雰囲気中の暴露時間による影響は、雰囲気温度によって変わる。加熱温度300°Cの場合、酸化生成物中の $\text{Na}_2\text{O}_2$ の含有量は暴露時間にあまり影響されなく、エアロゾルの発生が止まった時点のレベルに維持されているが、加熱温度が500°Cになると、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の含有量は暴露時間の増加に伴って増加し、酸化生成物の主成分となることもある。

Na酸化生成物が水に接触するときの発熱は、過マンガニ酸滴定法による $\text{Na}_2\text{O}_2$ の検出率を低下させる主な原因である。

本研究は消防研究所と核燃料サイクル開発機構との共同研究として行われた。また、科学技術振興事業団の「重点研究支援協力員事業」により得られた成果である。

#### 参考文献

- 1) 廖、斎藤、鶴田、平成12年度火災学会研究発表会概要集、pp. 160-163 (2000). 2) 鶴田、廖、斎藤、第38回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 55-56, (2000). 3) 廖、鶴田、斎藤、第38回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 53-54, (2000).
- 4) M. Reuillon and H. Mellottee, Combust. Sci. and Tech., 1986, Vol. 46, pp. 17-30.
- 5) 宮原、大野、石川、荒、第37回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 513-514, (1999).
- 6) 大野、二神、石川、宮原、第38回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 65-66, (2000).

# 窒素で消火したナトリウム燃焼残渣の成分分析

廖 赤虹（消防研）、鶴田 俊（消防研）、斎藤 直（消防研）

Analysis of the sodium combustion residue extinguished by Nitrogen

LIAO Chihong\*, Takashi TSURUDA\*, and Naoshi SAITO\*

\*National Research Institute of Fire and Disaster

## 1. はじめに

日本では、1995年12月に起きた高速増殖炉「もんじゅ」二次冷却系のナトリウム漏洩事故を契機に、ナトリウムの燃焼と消火に対する研究が盛んになってきた<sup>1)</sup>。これらの一連の研究で、ナトリウムはその酸化生成物の存在により（1）酸素濃度1%以下の低酸素雰囲気においても着火しうる

（2）窒素で消火した未反応のナトリウムを含む燃焼残渣は室温に冷却しても、空気の導入で着火する場合がある

（3）溶融ナトリウムがその酸化生成物に接触するとき、ナトリウムの温度によって両者が激しく反応することがある  
とのような特異の挙動があることがわかった。それらはいずれも安全性に関わる問題であり、それらのメカニズムを解明し対策をとる必要がある。また、これらの現象にはいずれもナトリウムの酸化生成物が関わっているため、燃焼残渣中の酸化物の成分を正確に把握しなければならない。

上述の現象に関係しているナトリウムの燃焼残渣は2タイプがある。すなわち、ナトリウムが残らず完全に酸化された燃焼残渣と窒素で消火した燃焼残渣である。後者に未反応のナトリウムが含まれている。また、一般の火災の条件で形成されたナトリウムの酸化生成物として主に酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムの2種類である。酸化ナトリウムが燃焼残渣の物性を影

響する可能性があるが、ナトリウムとの間に化学反応を起こすことがなく、上述のような特異の挙動への寄与が小さい。一方、過酸化ナトリウムが強い酸化剤であり、還元剤であるナトリウムと反応するため、燃焼残渣中に過酸化ナトリウムが存在すれば、化学的に不安定な系統となる。従って、燃焼残渣における特異の挙動を解明するには過酸化ナトリウム存在の確認とそれの定量化が必要である。

ナトリウム燃焼残渣の成分分析について、1986年にM. Reuillonらによる加水分解の分析結果が報告された<sup>2)</sup>。また、最近ではX線回折<sup>3)</sup>、過マンガン酸カリウム酸化還元滴定法（以下は過マンガ酸滴定法という）<sup>4)~7)</sup>および加水分解法<sup>6)~7)</sup>による分析も行われた。しかし、過酸化ナトリウムの有無およびその含有量について、表1に示したように、文献によって結果がかなり異なる。その原因是分析方法にあると考えている。

前報<sup>7)</sup>では、図1のa)に示したような完全に酸化された燃焼残渣の分析について、異なった方法による比較実験を行い、過マンガ酸滴定法に比べ、加水分解法はより実際に近い分析結果が得られると結論した。本研究では、燃焼の途中で窒素で消火したおよびナトリウムを含む室温で着火した燃焼残渣を2種類の方法を用いて分析し、分析方法によって測定結果に与える影響を調べたので、ここで報告する。

表1 ナトリウム燃焼残渣中の過酸化ナトリウム分析結果比較

| 研究者                              | 分析方法      | Na含まない燃焼残渣 | Na含む燃焼残渣 |
|----------------------------------|-----------|------------|----------|
| M. Reuillon et al. <sup>2)</sup> | 加水分解法     | 30-40%     |          |
| 宮原ら <sup>3)</sup>                | X線回折      | 痕跡程度       |          |
| 大野ら <sup>4)</sup>                | 過マンガン酸滴定法 | 14-26%     | 2-15%    |
| 石川ら <sup>5)</sup>                | 過マンガニ酸滴定法 |            | 検出せず*    |
| 廖ら <sup>6,7)</sup>               | 加水分解法     | 30-70%     |          |
| 廖ら <sup>7)</sup>                 | 過マンガニ酸滴定法 | 10-50%     |          |

\*室温で着火する樹氷状燃焼残渣

## 2. 実験装置と分析方法

分析に使うサンプルを作るには図2に示した装置を用いた。実験では、窒素雰囲気中でナトリウムを容器に充填してから、バーナーの加熱プロック上にセットする。20l/minの窒素を流しながら、一旦600°Cまで加熱してから所定の温度まで冷却し、同じ流量の空気に切り替えて10秒間燃焼させた後、3%の酸素濃度の雰囲気に切り替え消火した。それを約3分間保持した後、20l/minの窒素に切り替えて50°Cまで冷却させた。図1のb)にこのように作られたナトリウムを含む燃焼残渣の写真を示した。その後、

窒素雰囲気中で枝状の燃焼残渣を約1g採取して、乾燥した肉厚の厚いポリエチレン容器に入れて分析に備える。そのとき、サンプルを取り扱いやすいように金属片で細かくしたが、粉末状まで細かくしなかった。

本実験では、燃焼残渣中の過酸化ナトリウムの定量分析方法として、JIS規格で定めた過酸化ナトリウムの純度分析に使われる過マンガニ酸カリウム酸化還元滴定法と加水分解法を用いた。前者は過酸化ナトリウムを希硫酸と反応させ、生成された過酸化水素の量から過酸化ナトリウムを定量する方法であり、反応時の希硫酸溶液が低温に保たれることは条件である。

また、加水分解法は2つの手順より構成される。まず、酸化生成物に水を加え、発生したガスを図3に示した装置で捕集してガスクロマトグラフィーで組成を分析し酸素を定量する。こ

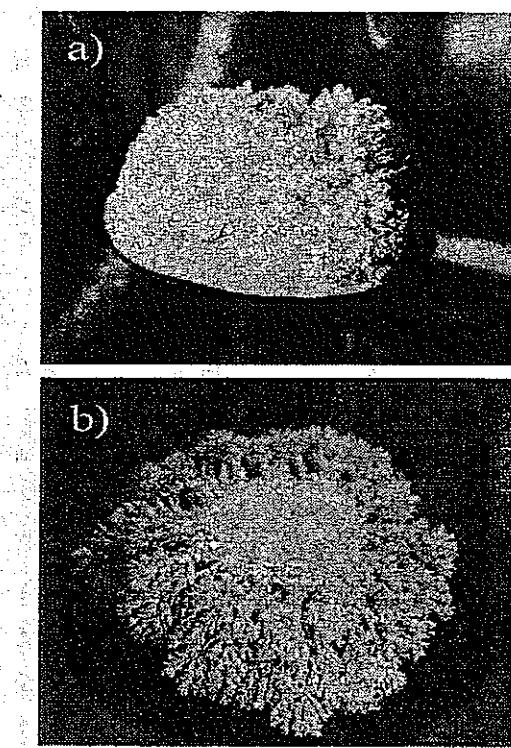


図1 ナトリウム燃焼残渣

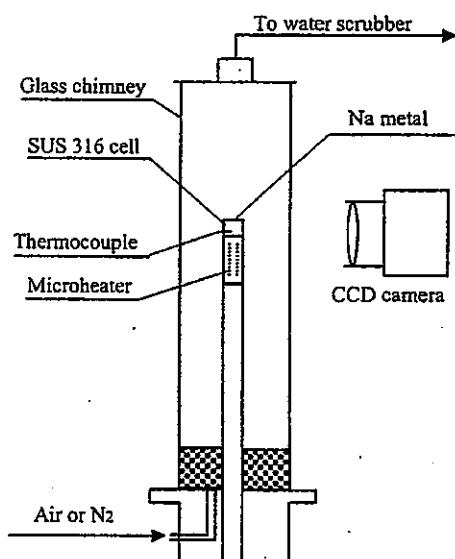


図2 ナトリウム燃焼実験装置

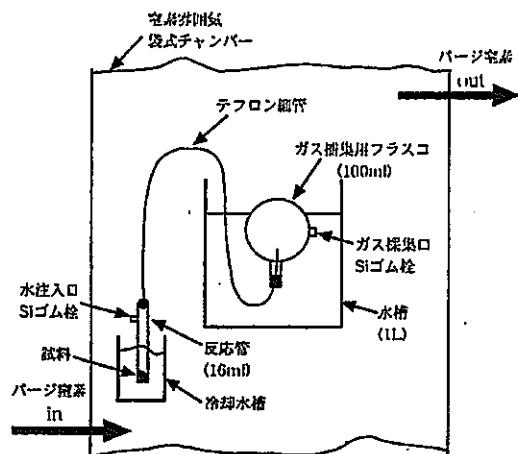


図3 ガス発生・捕集方法の概略図

こでは、それを水上置換法という。大気圧で生成されるナトリウムの酸化物は $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{O}_2$ の2種類のみで、 $\text{Na}_2\text{O}$ に水を加えても酸素が発生しないことから、加水分解で発生した酸素の体積より $\text{Na}_2\text{O}_2$ の含有量を割り出すことができる。ただし、この場合、発生した酸素は水に溶かし込んで過酸化水素を生成することがある。そのため、第2の手順として、加水分解後の残液を過マンガン酸滴定の方法を用いて分析し、検出した過酸化ナトリウムの含有量を水上置換法の測定結果に加えた。本研究ではそれを総じて加水分解法という。

### 3. 実験結果と考察

表2に500°Cに加熱されたナトリウムを空气中で10秒間燃焼させた後3%酸素濃度の雰囲気ガスを導入して消火した燃焼残渣を2種類の方法で分析した結果を示した。この条件で形成した燃焼残渣は室温で着火できる。また、表3に同じ温度で空气中に約5分間燃焼して燃焼が自然に止まったときの燃焼残渣の分析結果を示した。この燃焼残渣にはナトリウムがわずかに残っていることは加水分解による発生した水素の検出によりわかった。この燃焼残渣のサンプルはX線回折分析に使った後、空气中で着火したため、典型的な例としてこの報告に取り上げた。

表2のサンプル①について、過マンガン酸滴

表2 室温で着火する燃焼残渣の成分分析(サンプル①)

| 分析法       | 成分              | $\text{Na}_2\text{O}_2(\%)$ | $\text{Na}_2\text{O}(\%)$ | Na(%) |
|-----------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|-------|
| 過マンガン酸滴定法 | <0.1            | —                           | —                         | —     |
| 加水分解法     | 水上置換法           | 0.9                         | 44.7                      | 54.4  |
|           | 水上置換残液の過マンガニ酸滴定 | —                           | —                         | —     |

表3 室温で着火する燃焼残渣の成分分析(サンプル②)

| 分析法       | 成分              | $\text{Na}_2\text{O}_2(\%)$ | $\text{Na}_2\text{O}(\%)$ | Na(%) |
|-----------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|-------|
| 過マンガニ酸滴定法 | 19.3            | —                           | —                         | —     |
| 加水分解法     | 水上置換法           | 30.3                        | 68.9                      | 0.8   |
|           | 水上置換残液の過マンガニ酸滴定 | <0.1                        | —                         | —     |
| 広角X線回折法*  |                 | 微量成分                        | 主成分                       | —     |

\* X線回折法で検出されたほかの微量成分:  $\text{Na(OH)}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaO}_2$

定法による分析の場合では、過酸化ナトリウムの含有量は<0.1%で、ほとんど検出されなかった。それに対し、加水分解法の場合では、過酸化ナトリウムが約1%、ナトリウムが約54%検出された。また、表3のサンプル②についても、検出された過酸化ナトリウムの量は過マンガニ酸滴定法で19%、加水分解法では30%である。ナトリウムを含まない燃焼残渣の場合と同様に、いずれの場合、過マンガニ酸滴定法は加水分解法より過酸化ナトリウムの量を低く検出した。その原因は前報<sup>7)</sup>で分析したように、酸化ナトリウムとナトリウムの存在による発熱と考えられる。ただし、加水分解法でサンプル①のようなナトリウムが多く含まれるサンプルを分析するとき、激しい反応が観察された。そのため、発生した酸素と水素が一部反応てしまい、過酸化ナトリウムの量が実際より少なく測定される可能性がある。

また、実験数がまだ少なく、定量的に論議できないが、定性的には過酸化ナトリウムとナトリウムが同じ燃焼残渣に共存できることがこれらの分析結果からわかった。理論上では、還元剤のナトリウムが強い酸化剤の過酸化ナトリウムと接触すると、反応を起こして共存できないはずである。しかし、実際にわれわれの実験で

は<sup>8)</sup>、400°Cに加熱されたナトリウムが過酸化ナトリウムを多く含む燃焼残渣の上に反応せずボール状に乗っている現象が観察された。

両者が実際に一定の条件で共存できる理由として、以下の2つが考えられる。その1つはナトリウムの高い表面張力によるものである。上述の現象の場合、窒素雰囲気で温度をそのまま維持すれば、ナトリウムが表面張力でボール状となり、まったく酸化物に染み込まないが、温度や雰囲気ガスの変化によりボールが破れると、ナトリウムが酸化物に染み込み、ただちに反応が起こる。もし、燃焼残渣中にこのような表面張力により作られたナトリウム液滴があれば、条件によって両者の共存が可能と考えられる。もう1つの可能性としては、消火されたナトリウムの燃焼残渣の非均一構造である。

図4に珊瑚状となる燃焼残渣の拡大写真を示した。キノコにも見える燃焼残渣の先端部はその中心に金属ナトリウムのままで、表面にはナトリウムの酸化生成物に覆われている。過酸化ナトリウムが空気によく触れる表面で生成されても、からずいたるところで液状のナトリウムと完全に接触しているわけでもない。このことは燃焼過程をよく観察すればわかる。ナトリウムが燃焼しているとき、温度や雰囲気の酸素濃度によって表面にフラッシュした火炎が現れることがよくある。それは、先にできた過酸化ナトリウムにナトリウムが染み込んだときの反応である。つまり、ナトリウムの燃焼過程につ

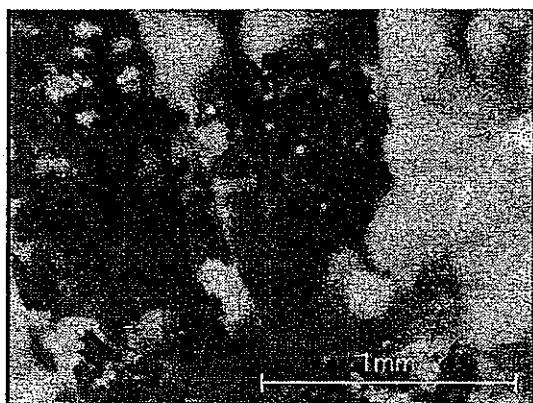


図4 窒素で消火したNa燃焼残渣の拡大写真

ねに過酸化ナトリウムが生成され、ナトリウムの供給状態によって反応せず一定時間保持されることもある。従って、ナトリウムの含む燃焼残渣に過酸化ナトリウムの存在する可能性が充分ある。

#### 4. まとめ

窒素により消火して、室温で着火できるナトリウムの燃焼残渣を過マンガン酸滴定法と加水分解法を用いて分析した結果、以下のことがわかった。

- 1) 室温で着火できるナトリウムの燃焼残渣に過酸化ナトリウムが存在する。つまり、その燃焼残渣にナトリウムと過酸化ナトリウムが同時に存在している。
- 2) 燃焼残渣にある過酸化ナトリウムの含有量について、加水分解法に比べ、過マンガン酸滴定法による測定値が低かった。それは酸化ナトリウムとナトリウムの発熱によるものと考える。

本研究は消防研究所と核燃料サイクル開発機構との共同研究として行われた。また、科学技術振興事業団の「重点研究支援協力員事業」により得られた成果である。

#### 参考文献

- 1) 斎藤、廖、鶴田、燃焼の科学と技術、vol. 8, pp. 15~25, (2000).
- 2) M. Reuillon and H. Mellottee, Combust. Sci. and Tech., Vol. 46, pp. 17-30 (1986)
- 3) 宮原、大野、石川、荒、第37回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 513-514, (1999).
- 4) 大野、二神、石川、宮原、第38回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 65-66, (2000).
- 5) 石川、大野、宮原、第39回燃焼シンポジウム講演論文集、p. 377-378, (2001).
- 6) 廖、鶴田、斎藤、第38回燃焼シンポジウム講演前刷集、pp.53-54(2000).
- 7) 廖、鶴田、斎藤、13年度日本火災学会研究発表会概要集、p.318~321, (2001).
- 8) 廖、鶴田、斎藤、14年度日本火災学会研究発表会概要集、p.160~163, (1999).

## 1 - 8-1209 - LIQUID METAL POOL COMBUSTION ANALYSIS COUPLED WITH AEROSOL DYNAMICS

Akira Yamaguchi and Yuji Tajima  
Japan Nuclear Cycle Research Institute  
4002 Narita, O-arai, Ibaraki, 311-1393, Japan

Pool combustion of liquid sodium, that is the coolant of a fast reactor, has been investigated using numerical simulation technique. Navier-Stokes equations are solved coupled with aerosol dynamic equations, conservation equations of energy and chemical species. Radiation heat transfer is evaluated based on the space-dependent temperature and aerosol concentration.

Since the heat of vaporization of sodium (105kJ/mol) is as much as one third of the heat of combustion (316kJ/mol), a large part of combustion heat has to be transferred to the sodium pool to evaporate sufficient sodium to sustain the combustion. The vaporization pressure of sodium is only ~1kPa at the operating temperature (800K) of the fast reactor. Therefore, the flame lies very close to the pool surface (~1mm). Immediately above the pool surface, diffusion and thermal conduction are dominant, beyond which convection turns to be dominant (Fig. 1).

The authors have found a boundary layer approximation is a reasonable approach and the computational results were in good agreement with predecessor's experimental observations. However, it neglects pressure gradient in normal direction to the pool surface and can be applied only to the diffusion dominant region. The present methodology treats both regions and simulates the natural convection and buoyancy effect as well as multi-dimensional effect. Natural convection and combustion of 5cm radius sodium pool has been simulated. Computational domain is a cylinder of 20cm radius and 6cm height. Reaction product aerosol size is assumed to follow a chopped lognormal distribution and is divided into 20 groups between 0.5-100 $\mu$ m. Figure 2 shows snapshots of velocity vector and aerosol mass concentrations axisymmetric cylindrical region (radial coordinate is 0-6cm) above the pool surface. Resulting burning rate and aerosol release mass fraction agrees with the earlier experiments. It is seen from Fig. 2 that aerosol behavior with various diameters is simulated considering chemical reaction, natural convection flow and heat transfer.

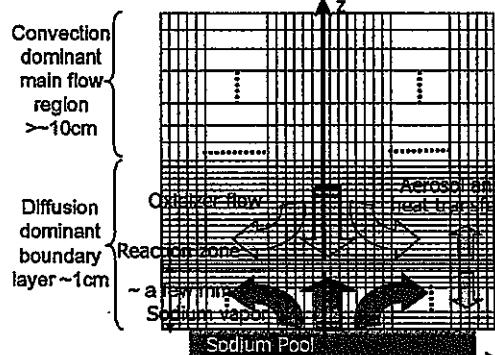


Figure 1 Schematics of liquid metal pool fire.

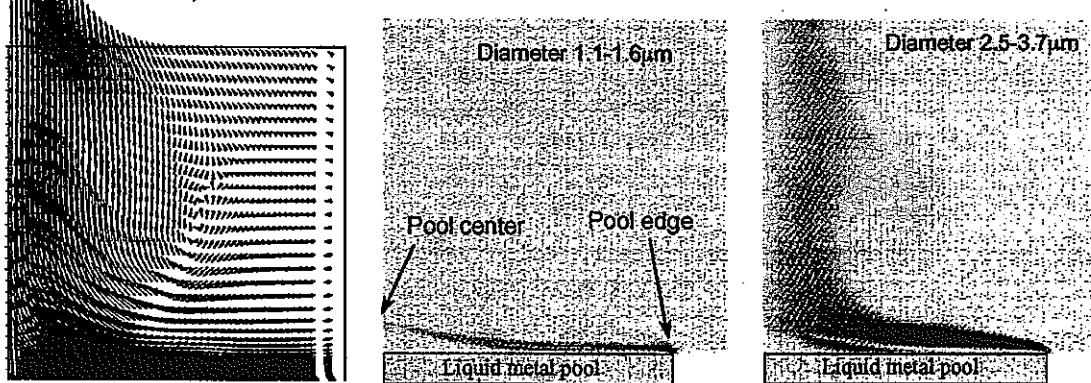


Figure 2 Computational results (6cm x 6cm axisymmetric region)

## 1 - 8-1210 - COMPUTATIONAL STUDY ON BUOYANCY-DRIVEN NATURAL VENTILATION BETWEEN ADJOINING ROOMS

T.Takata and A.Yamaguchi  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4002 Narita, O-arai, Ibaraki, 311-1393, Japan

In a fast reactor plant using liquid sodium as the coolant, sodium fire might take place when sodium leaks out of the heat transport system. The authors have developed a multi-dimensional numerical analysis method to investigate the sodium fire in a reactor building. For the numerical evaluation of a sodium fire, it is important that buoyancy-driven natural ventilation through doorways and penetrations between adjoining rooms (Fig. 1) be predicted accurately. In the present study, numerical investigation is carried out on the horizontal ventilation flow in two experiments: two cuboid chambers with different temperatures and a propane fire in one of two large rooms with doorway opening.

Horizontal ventilation flow is simulated in a single- and multi-opening-systems and the authors evaluate influence of the mesh size assigned to the opening on the ventilation flow. The numerical results agree with experiments [1] as shown in Fig. 2. It is indicated that only a few number of computational meshes are enough to reproduce the ventilation flow accurately if one defines a computational node at the neutral elevation.

A numerical analysis of propane fire experiment [2] is also carried out to check applicability at indoor fire phenomena. Figure 3 shows the test cell and numerical results of isothermal surface of gas temperature with and without radiant heat transfer. Although the gas temperature distributions differ considerably in the two results, there is no great difference in the ventilation flow rate. The flow rate agrees with the experiment within 10% difference as shown in Fig. 3. The ventilation flow rate depends on a horizontal temperature gradient near the opening and almost the same gradient is obtained in the two computations.

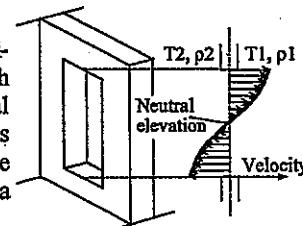


Figure 1:Schematic of ventilation

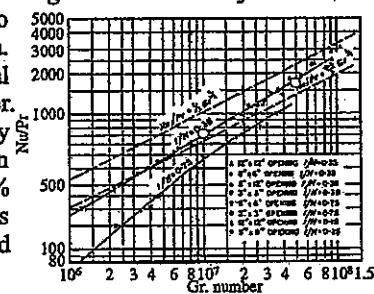


Figure 2:Comparison of ventilation  
(○:present result)

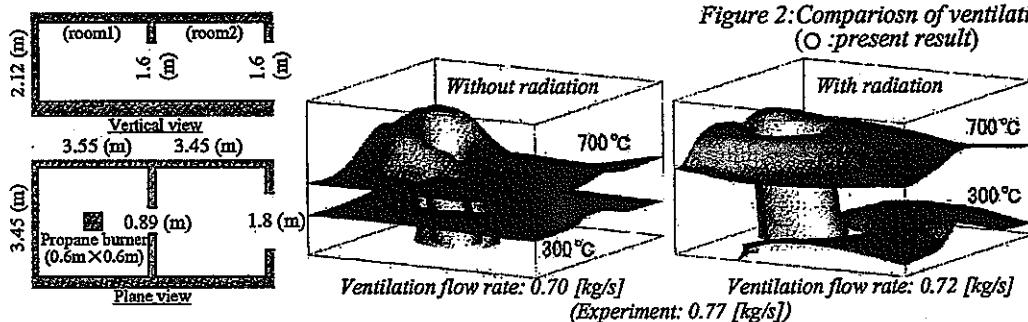


Figure 3:Test cell and numerical result of isothermal surface (room1)

[1] W. G. Brown et. al., Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 5, 859-868, 1962

[2] I. Nakaya et. al., Fire Safety Journal, 10, 1986

**1 - 8-1256 - LIGHT EMISSION FROM SODIUM VAPOR IN MONOATOMIC GASES**

---

Takashi TSURUDA, LIAO Chihong, and Naoshi SAITO

National Research Institute of Fire and Disaster

3-14-1 Nakahara, Mitaka, Tokyo 181-8633 JAPAN

**ABSTRACT**

Sodium is a typical alkali metal with low melting point, low density, and high chemical reactivity. These characteristics are expected to achieve high-energy efficiency in power systems. In these systems, leakage of liquid sodium results fire in normal atmosphere. To minimize fire damages on these systems, the sodium flame has been studied. A series of sodium heating experiments have been carried out in argon and helium at normal pressure. In both gases, flame like light emitting area is observed with and without room light. The light emission is observed from liquid sodium above 493 K. In nitrogen, no compatible light emission is observed under same temperature condition. This light emission indicates that 1) the electron state of sodium in monatomic gas is different than in diatomic gas, nitrogen and 2) the loss of light emission is not the sign of the termination of combustion process. Formation of particulates is observed near the end of the emission image at the downstream. This observation indicates that the phase change of sodium is the possible energy source for the observed emission. Landau and Lifshitz discuss this kind of reaction front as condensation discontinuities. Considering these conditions, the observed emission is a temperature gradient induced fluorescence.

**1 - 8-1307 - EXPERIMENTAL STUDY OF PREVENTION MEASURES AGAINST SODIUM COMBUSTION RESIDUUM REIGNITION**

---

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

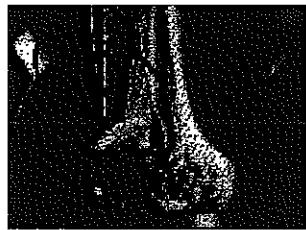
O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4002, Narita-cho, O-arai-machi, Ibaraki-ken, 311-1393, Japan

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.

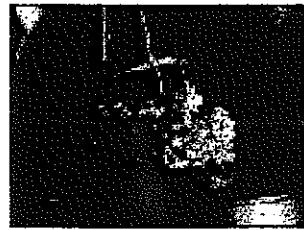
Experiments were carried out with two types of test equipment, which can handle sodium fire and extinguishment. One is a small type for 1g order sodium fire, and the other is for several kg orders. Sodium combustion residua, which were made by our equipment and sampled, were analyzed by X-ray diffraction 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 without reignition by a mixture of carbon-dioxide ( $CO_2$ ) gas (2 to 8vol-%), humidity (0.6 to 3vol-%) and nitrogen gas. It is desirable to keep the concentration of  $CO_2$  and humidity at an appropriate value because their reaction causes the temperature rise of the residuum. The deactivated residuum did not reignite in the air atmosphere below 473K.



Residuum without carbonation  
(Reignited in the air atmosphere  
at 323K)



Residuum after carbonation  
(Non-reignited in the air atmosphere  
at 473K)